Ueber die Acylderivate der Monoacetonglucose

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde genehmigt von der Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Ewald Dickhäuser

aus Dilben (Ostpr.)

Tag der Promotion: 21. Dezember 1926

Emil Ebering, Berlin NW 7, Mittelstraße 29.

145

Referenten: Prof. Dr. Schlenk
Prof. Dr. Stock

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Theoretischer Teil.

In einer früheren Arbeit von Ohle[1] konnte gezeigt werden, daß die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Monoacetonglucose in Pyridin zu einer Monoacetonglucoseschwefelsäure führt, die verschieden ist von derjenigen Säure, die bei einer partiellen Acetonabspaltung aus Diacetonglucoseschwefelsäure entsteht. In der gleichen Mitteilung wurde ferner angedeutet, daß sich in diese Monoschwefelsäureverbindung nur noch ein weiterer Schwefelsäurerest einführen läßt und daß die beiden hieraus zu gewinnenden Dischwefelsäureverbindungen gleichfalls nicht miteinander identisch sind. Es wollte dagegen nie gelingen, die in diesen Substanzen noch freie dritte OH-Gruppe mit Schwefelsäure zu verestern. Ueber die Konstitution dieser Verbindungen ließen sich seinerzeit nur Vermutungen anstellen.

Eine große Sicherheit über die Stellung der Acylreste wurde seinerzeit — auch nach Arbeiten von Ohle[2] — durch das Studium der Benzoylderivate der Monoacetonglucose gewonnen. Die Abspaltung der 5.6-Isopropylidengruppe aus der Benzoyldiacetonglucose war seinerzeit von Ohle in alkoholischer Lösung mit Anilinchlorhydrat ausgeführt worden. Es konnte nunmehr nachgewiesen werden, daß auch bei dem von Fischer und Noth[3] angewendeten Hydrolisierungsverfahren primär die gleiche syrupöse 3-Benzoylmonoacetonglucose gebildet wird, die sich auch ohne Schwierigkeiten isolieren läßt, sofern man das Alkalischwerden der Versuchsflüssigkeit sorgfältig vermeidet. Daß dem kristallisierten Isomeren von Fischer und Noth die Konstitution einer 6-Benzoylmonoacetonglucose zukommt, wurde damals aus Analogiegründen gefolgert und ist neuerdings durch noch unveröffentlichte Versuche von Ohle und Spencker einwandfrei bewiesen worden. Bei

1. BioZ. 136, S. 428 (1922).
2. B. 57, 408 (1924).
3. B. 51, S. 324 (1918).

der direkten Benzoylierung der Monoacetonglucose tritt also der Benzoesäurerest in Stellung 6 ein. Es ist daher mit sehr großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß auch die durch direkte Veresterung bereitete Monoacetonglucoseschwefelsäure die SO_3H-Gruppe in Stellung 6 trägt. In dieser Beziehung war also das Verhalten der Monoacetonglucose gegenüber Chlorsulfonsäure und Benzoylchlorid durchaus gleichwertig. Aber die Reaktionen der beiden 3-Monoacylderivate weichen außerordentlich voneinander ab. Im Gegensatz zur 3-Benzoylverbindung läßt sich die 3-Schwefelsäureverbindung nicht in die 6-Schwefelsäureverbindung umlagern. Dagegen kann das Pyridinsalz der Monoacetonglucose-3-Schwefelsäure durch Acetonierung mit Kupfersulfat leicht in die Diacetonglucoseschwefelsäure umgewandelt werden, während bei dem 3-Benzoylderivat diese Umsetzung nicht möglich ist. Dieses auffällige, der Theorie widersprechende Verhalten der letzteren Substanz wurde nur dadurch verständlich, daß man es in Beziehung zu ihrer großen Umlagerungstendenz setzt. Die leichte Umwandlung der amorphen in die kristallisierte Verbindung läßt auf eine Beziehung der primären Carbinolgruppe zu der in der Diacetonglucose freien sekundären Carbinolgruppe schließen. Es könnten in der neuen Benzoylverbindung diese beiden Gruppen vermittels des Carbonyls der Benzoylgruppe durch einen Nebenvalenzring in Verbindung stehen (Formel XV), wodurch die leichte Reaktionsfähigkeit mit Aceton aufgehoben wird.

Ein weiterer tiefgründiger Unterschied zwischen diesen beiden Substitutionstypen besteht nun darin, daß man von der Monoacetonglucose nur z w e i fach substitutierte Schwefelsäurederivate darstellen kann, während sich leicht 3 Benzoylgruppen einführen lassen.

Es war nun die Frage, ob dieses unterschiedliche Verhalten dadurch zustande kommt, daß durch die Substitution mit dem SO_3H-Rest die Monoacetonglucosederivate in ionogenen Zustand übergeführt werden, oder ob allein die Natur des Schwefels dafür verantwortlich zu machen ist.

Es wurden daher in der vorliegenden Arbeit die Toluolsulfosäurederivate der Monoacetonglucose einem eingehenden Studium unterzogen, und es kann diese Frage nunmehr in dem Sinne beantwortet werden, daß nur das S-Atom die Unterschiede bedingt. Denn 1. gelingt es auch hier, die 3-Monotoluol-

sulfomonoacetonglucose mit Kupfersulfat zu reacetonieren, 2. zeigt diese Verbindung bei Gegenwart von Alkalien keine Umlagerungstendenz, 3. läßt sich sowohl in diese Verbindung wie in das isomere 6-Monotoluolsulfoderivat nur noch eine Toluolsulfogruppe einführen, und zwar erhält man auch hierbei wiederum 2 isomere Ditoluolsulfomonoacetonglucosen.

Es war nun von größtem Interesse festzustellen, wie sich die beiden isomeren Monotuluolsulfoverbindungen bei der Substitution mit anderen Acylgruppen verhalten. Man wandte sich zunächst der Einführung des Benzoylrestes zu. Es gelang hierbei in beiden Fällen, 2 Benzoylgruppen in das Molekül hineinzubringen.

Was nun die weitere Substitution der Di toluolsulfomonoacetonglucose anbelangt, so können sichere Angaben nur über das eine Isomere gemacht werden, das man aus direkter Einwirkung von Toluolsulfochlorid auf Monoacetonglucose bezw. ihr 6-Toluolsulfoderivat erhält, da nur dieses in kristallisiertem Zustand isolierbar ist. Es liefert wohl eine syrupöse Acetylverbindung, wird aber bei der Einwirkung von einem Mol Benzoylchlorid nicht verändert. Wendet man indessen einen großen Ueberschuß (2 Mol statt 1 Mol) von reinstem Benzoylchlorid an, so resultiert kein Derivat der Di- sondern der Mono toluolsulfoacetonglucose. Auf Grund der Reaktionsbedingungen scheint nur die Verdrängung einer Toluolsulfogruppe durch die Benzoylgruppe in Betracht zu kommen. Würde erst das freie OH benzoyliert und dann bei der Aufarbeitung eine Toluolsulfogruppe abgestoßen, so müßte man auch bei der Anwendung äquimolekularer Mengen eine erhebliche Umsetzung erzielen. Auf das Verhalten der syrupösen Ditoluolsulfomonoacetonglucose wird in anderem Zusammenhang weiter unten noch zurückgegriffen werden.

Das letzte Ergebnis warf nun die Frage auf, ob überhaupt die Monoacetonglucose 2 Toluolsulforeste und 1 Benzoylrest gleichzeitig zu tragen vermag. Es wurde daher die 6-Benzoylmonoacetonglucose der Einwirkung von Toluolsulfochlorid in Pyridinlösung unterworfen, und man gelangte dabei, je nach den Bedingungen, zu 2 sehr schön kristallisierten Substanzen, zu einer Mono toluolsulfo-6-Benzoylmonoacetonglucose und zur Di toluolsulfo-6-Benzoylmonoacetonglucose. Daraus geht also hervor, daß für die Zugänglichkeit 3-fach substituierter

Monoacetonglucosen, die 2 Toluolsulfogruppen enthalten, 1. die Natur des zweiten Substituenten, 2. aber die Stellung der Toluolsulfogruppen maßgebend ist.

Die Frage, welcher der beiden Toluolsulforeste bei der Umsetzung der kristallierten Ditoluolsulfoverbindung mit Benzoylchlorid ausgetauscht wird, hängt nun aufs engste mit der Frage nach der Konstitution dieser Verbindung zusammen, auf die zunächst eingegangen werden soll.

Was die Konstitution der Monotoluolsulfomonoacetonglucose anlangt, so kommt der aus Toluolsulfodiacetonglucose erhältlichen syrupösen Verbindung unzweifelhaft Formel I zu, während für das aus Monoacetonglucose gewonnene kristallisierte Isomere zunächst aus Analogiegründen Formel II angenommen werden kann. Die Einführung eines zweiten Toluolsulforestes in die syrupöse Verbindung I kann nun 2 isomere Ditoluolsulfoverbindungen III und IV hervorbringen. Aus dem Isomeren II leiten sich die Verbindungen IV und V ab. Theoretisch könnte also die Einführung eines zweiten Toluolsulforestes in I und II die gleiche Ditoluolsulfoverbindung liefern. Da dies nicht der Fall ist, so bleiben folgende Möglichkeiten: Die syrupöse Ditoluolsulfoverbindung ist III, dann kann die kristallisierte IV oder V sein, oder die syrupöse ist IV, dann muß die kristallisierte V sein.

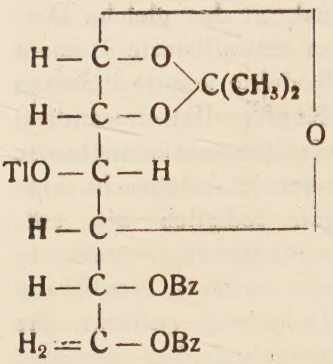
Bei dieser Ableitung ist die stillschweigende Voraussetzung gemacht, daß die syrupöse Ditoluolsulfoverbindung einheitlich ist. Es erscheint am Platze, auf diese Frage hier näher einzugehen, denn die beiden fraglichen Substanzen zeigen nahezu das gleiche Drehungsvermögen. Die syrupöse Verbindung drehte in Chloroform —4,92°, die kristallisierte in dem gleichen Solvens —6,37°. Daß trotzdem völlig verschiedene Substanzen vorliegen, ergibt sich aus der stark ausgeprägten Kristallisationsfähigkeit des einen Isomeren, das sich aus Gemischen mit anderen, als Beimengungen in Frage kommenden Stoffen mit Leichtigkeit abtrennen läßt, selbst wenn nur geringe Mengen davon vorhanden sind. Aber auch durch Animpfen mit dieser Substanz war aus dem amorphen Produkt nichts Kristallisierbares abzutrennen. Es ist also ausgeschlossen, daß das kristallisierte Isomere in wesentlicher Menge darin enthalten ist. Das Ausgangsmaterial für die amorphe Ditoluolsulfoverbindung war ebenfalls syrupös. Es dürfte nicht ohne Belang sein, daß auch

diese 3-Tuluolsulfomonoacetonglucose nahezu das gleiche Drehungsvermögen (—12,2°) besitzt wie das kristallisierte Isomere (—9,3°). Die Verschiedenheit beider Produkte konnte indessen durch ihr Verhalten gegen Aceton und Kupfersulfat einwandfrei bewiesen werden. Da nun die 3,Toluolsulfomonoacetonglucose (I) gegen Alkalien beständig ist, so können in Anbetracht ihrer Darstellungsweise als Verunreinigungen lediglich die entsprechende Diacetonverbindung und Monoacetonglucose in Frage kommen. Jene wird aber bei der weiteren Acylierung nicht verändert und im Laufe der Aufarbeitung entfernt, die Monoacetonglucose würde in die 6-Monotoluolsulfoverbindung übergehen können, die gleichfalls durch das Reinigungsverfahren entfernt wird, oder in die kristallisierte Ditoluolsulfoverbindung, die aber, wie bereits gesagt, nicht nachgewiesen werden konnte. Es bleibt also nur noch die Möglichkeit, daß das amorphe Produkt ein Gemisch von III und IV ist, denn eine Verschiebung der Sauerstoffbrücke dürfte unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen ausgeschlossen sein.

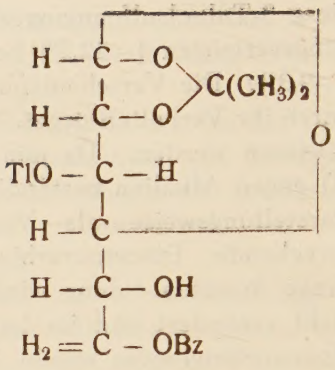
Es wurde versucht, eine Entscheidung durch Benzoylierung des amorphen Produktes herbeizuführen. III müßte dabei in die erwähnte Ditoluolsulfo-6-Benzoylmonoacetonglucose (VI) übergehen, die wegen ihres ausgezeichneten Kristallisationsvermögens leicht zu identifizieren ist. Es konnte die Bildung dieser Substanz indessen nicht nachgewiesen werden, und man mußte daher annehmen, daß die amorphe Ditoluolsulfomonoacetonglucose in der Hauptsache auf der Verbindung IV besteht, im Einklang mit der für die Benzoylgruppe bewiesenen Annahme, daß bei freier primärer Carbinolgruppe diese zuerst bei der Acylierung reagiert.

Eine zweite Identifizierungsmöglichkeit der amorphen Ditoluolsulfomonoacetonglucose würde die partielle Verseifung von VI bieten, doch dürfte dieser Weg weniger beweiskräftig sein wie der zunächst eingeschlagene, da der Vergleich von 2 amorphen Präparaten stets mit großer Unsicherheit behaftet ist. Da die Verseifung in alkalischer Lösung erfolgen muß, so sind auch Acylverschiebungen in Betracht zu ziehen. Zudem zeigten Vorversuche, daß auch ein Toluolsulforest leicht abgespalten wird.

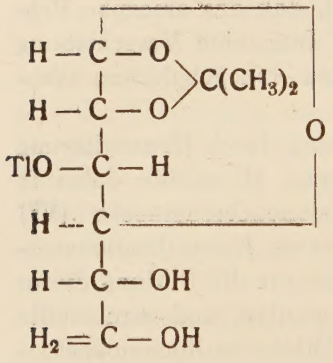
Weiterhin wurde versucht, sowohl in die 3- wie in die 6-Toluolsulfomonoacetonglucose nur einen Benzoylrest einzu-



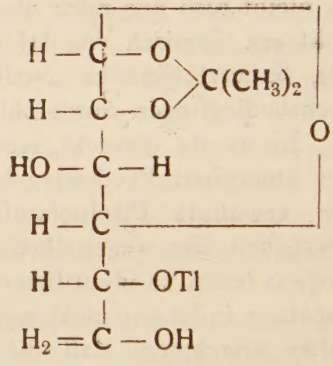
XIV



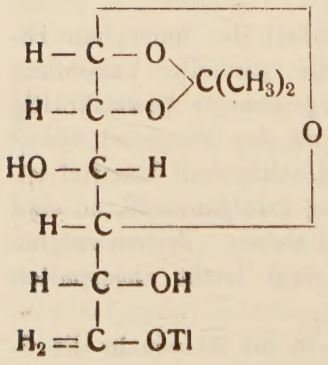
IX



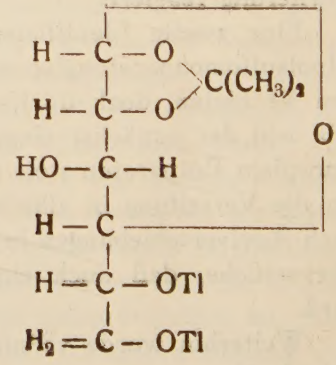
I



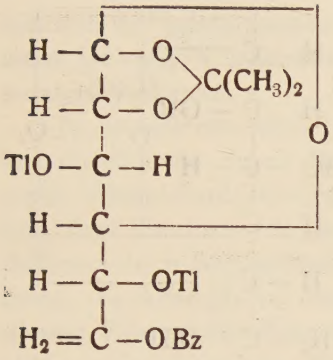
VII



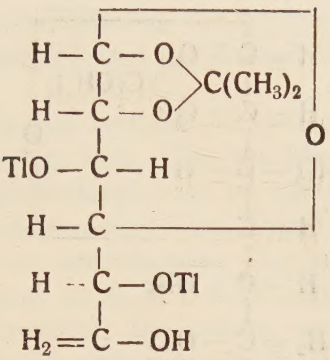
II



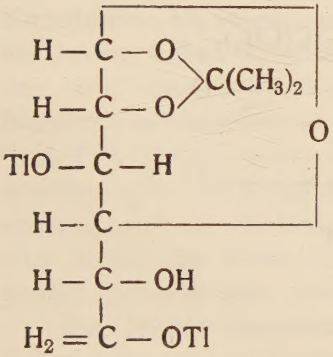
XIII



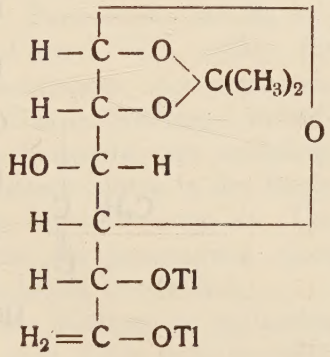
VI



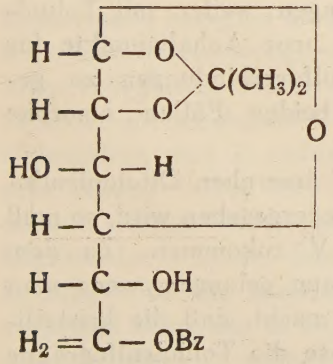
III



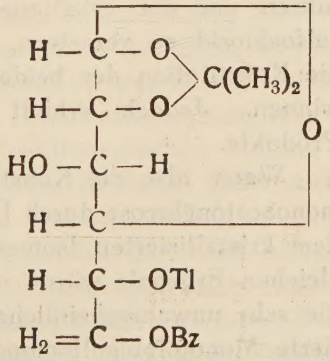
IV



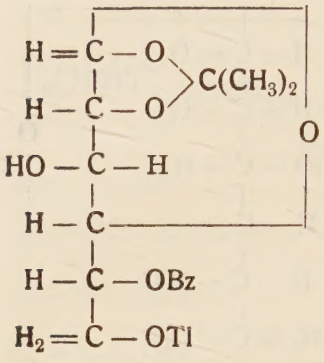
V



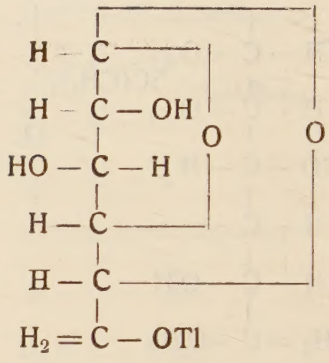
XII



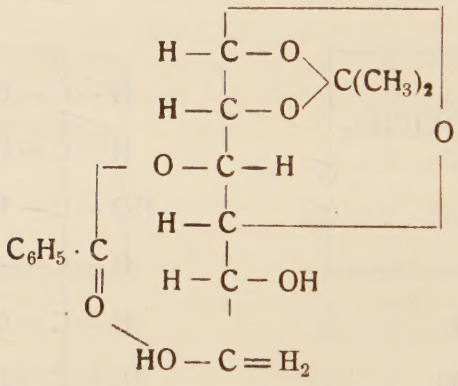
VIII



X



XI



XV

Bz = Benzoyl, Tl = p-Toluolsulfo.

führen und die erhaltenen Verbindungen weiter mit Toluolsulfochlorid zu verestern, um daraus neue Anhaltspunkte für die Konstitution der beiden Ditoluolsulfoverbindungen zu gewinnen. Jedoch erhielt man in beiden Fällen amorphe Produkte.

Wenn also die Konstitution der amorphen Ditoluolsulfomonoacetonglucose durch IV richtig wiedergegeben wird, so muß dem kristallisierten Isomeren Formel V zukommen. Zu dem gleichen Ergebnis würde man auch dann gelangen, wenn man die sehr unwahrscheinliche Annahme macht, daß die kristallisierte Monotoluolsulfomonoacetonglucose die Toluolsulfogruppe in Stellung 5 trägt gemäß Formel VII. Denn in diesem Falle

könnten der kristallisierten Ditoluolsulfoverbindung nur die Formeln III oder V zukommen, von denen III hier mit Sicherheit auszuschließen ist.

Es konnte nun auch festgestellt werden, welcher der beiden Toluolsulforeste durch Benzoyl verdrängt wird. Die resultierende Monotoluolsulfomonobenzoylmonoacetonglucose ist nämlich nicht identisch mit der durch Einführung von einem Toluolsulforest in 6-Benzoylmonoacetonglucose entstehenden Verbindung. In Analogie zu diesem Uebergang von II in V sollte man diesem Körper die Formel VIII zuschreiben. Die andere, weniger wahrscheinliche Möglichkeit findet ihren Ausdruck in Formel IX. Nun gelangt man aber durch partielle Benzoylierung von I zu einem syrupösen, augenscheinlich einheitlichen Isomeren, dem allerdings, wiederum aus Aanalogiegründen, die Konstitution IX erteilt werden kann. Dann bleibt für die kristallisierte 6-Benzoylverbindung nur Formel VIII, mithin für das aus der Ditoluolsulfomonoacetonglucose hervorgehende Benzoyltoluolsulfoderivat Formel X. Der in Stellung 5 befindliche Toluolsulforest ist also durch die Benzoylgruppe verdrängt worden. Die Erklärung findet eine weitere Stütze in der Beobachtung, daß die Bildungstendenz von V recht gering ist. Um gute Ausbeuten daran zu erzielen, ist die Anwendung eines großen Ueberschusses von Toluolsulfochlorid unerläßlich.

Die leichte Beweglichkeit des in Stellung 5 haftenden Toluolsulforestes wird wahrscheinlich auch dafür verantwortlich zu machen sein, daß bei der oben erwähnten alkalischen Verseifung der Ditoluolsulfo-6-Benzoylmonoacetonglucose (VI) die eine Toluolsulfogruppe so leicht abgestoßen wird. Der gleichen Erscheinung begegnet man bei der sauren Hydrolyse der 5.6-Ditoluolsulfomonoacetonglucose, die eigentlich zu einer 5.6-Ditoluolsulfoglucose führen sollte. Das Resultat war in zweifacher Hinsicht überraschend. 1. wurde ein Toluolsulforest sehr leicht abgespalten und 2. reduzierte das Reaktionsprodukt Fehling'sche Lösung selbst nicht nach längerem Kochen. Erst nach mehrstündigem Stehen zeigte sich ein rötlicher Anflug an den Glaswänden. Leider konnte dieses Produkt, das nach seiner Bildungsweise die schützende Isopropylidengruppe nicht mehr enthalten kann, nur in amorphem Zustand isoliert werden. Die Analyse des so weitgehend wie möglich gereinigten Syrups stimmte recht gut auf ein Monotoluolsulfoglucoseanhydrid. Nach

dem Kochen mit verdünnter Salzsäure tritt in der Tat die Reaktion mit Fehling'scher Lösung wieder ein, was auf die Oeffnung der Sauerstoffbrücke zurückzuführen ist. Da das Produkt mit Phenylhydrazin und Essigsäure auf dem Wasserbad reagiert, kann man diesen Befund vorläufig nur so deuten, daß nach der Entfernung des Acetons 1 Mol. Toluolsulfosäure abgestoßen wird unter gleichzeitiger Schließung eines Oxydringes von C_5 nach C_1, bereits beim Kochen mit ganz verdünnten Säuren wird jedoch dieses Ringsystem umgestoßen. Vermutlich wird also diese Verbindung als ein 6-Toluolsulfoglucoseanhydrid $\langle 1{,}5—1{,}6 \rangle$ gemäß XI zu formulieren sein.

Es war nun noch interessant, festzustellen, wie sich die 6-Benzoylmonoacetonglucose (XII) bei der weiteren Benzoylierung verhält. Dibenzoate der Monoacetonglucose sind nämlich bis jetzt noch nicht bekannt. Es gelang indessen nicht, auf diesem Wege eine kristallisierte Verbindung zu gewinnen. Die Reaktion ging nur sehr langsam vonstatten und führte zu einem Gemisch von viel Dibenzoat (ca. 75 %) und wenig Tribenzoat (ca. 25 %). Die Drehung des Syrups betrug —16,32°. Da die Tribenzoylmonoacetonglucose stark links dreht (—91,9°), so berechnet sich aus dem obigen Wert die Drehung des reinen Dibenzoats zu ca. 0°. Dieses Produkt sollte also die 5.6-Dibenzoylmonoacetonglucose (XIII) enthalten und müßte demnach bei der weiteren Behandlung mit Toluolsulfochlorid in die 3-Toluolsulfodibenzoylmonoacetonglucose (XIV) übergehen, die durch erschöpfende Benzoylierung von I dargestellt wurde. Jene wohldefinierte Substanz war aber aus dem syrupösem Dibenzoat nicht zu erhalten. Es ist indessen in diesem Falle möglich, daß die Anwesenheit von Tribenzoylmonoacetonglucose Komplikationen verursacht. Der Mißerfolg braucht daher nicht notwendig gegen die obige Annahme zu sprechen.

Jedenfalls hat es den Anschein, als ob die Substitution der Monoacetonglucose in der Weise erfolgt, daß bei freier primärer Carbinolgruppe diese zuerst reagiert und zwar bei weitem schneller als die sekundären. Ist Stellung 6 besetzt, so tritt der nächste Acylrest vorwiegend in Stellung 5 ein. Die Darstellung von Monosubstitutionsprodukten in Stellung 3 ist also nur auf indirektem Wege möglich.

Die bisher angeführten Acylderivate der Monoacetonglucose wurden alle bei Zimmertemperatur, höchstens aber bei 40°

dargestellt. Es ist also kaum zweifelhaft, daß in ihnen die gleiche Sauerstoffbrücke vorhanden ist, wie in der Muttersubstanz. Bei Versuchen, die Einführung von 3-Toluolsulfosäuren bei höherer Temperatur, d. h. bei 100°, zu erzwingen, wurde ein sehr merkwürdiges Resultat erhalten. Es konnte dabei nur eine Monotoluolsulfomonoacetonglucose — naturgemäß in schlechter Ausbeute — isoliert werden, die nicht mit den beiden vorhergenannten Isomeren I und II identisch ist. Sie zeichnet sich durch eine geringere Löslichkeit und durch eine erhebliche Rechtdrehung aus. Jedenfalls dürfte man wohl nicht fehlgehen mit der Vermutung, daß in dieser Verbindung eine Sauerstoffbrücke von anderer Spannweite vorhanden ist.

Leider war es nicht möglich, auch die Methylderivate der Monoacetonglucose zur Klärung der Substitutionstypen heranzuziehen, da aus der Methyldiacetonglucose die Isopropylidengruppen nicht wie bei der entsprechenden Benzoyl- und Toluolsulfoverbindung stufenweise abgespalten werden konnten. Auch unter ganz milden Bedingungen wurden bereits von Essigsäure beide Acetonreste gleichzeitig hydrolisiert.

Ob in der 3-Methylglucose bei der Hydrolyse unter Einwirkung von Säure eine Methylwanderung stattfindet, konnte nicht einwandfrei klargelegt werden, da augenscheinlich die stereomeren Formen der Methylglucosazone beim Schmelzpunkt ineinander übergehen. Jedenfalls konnte aber festgestellt werden, daß nicht das 6-Methylglucosazon von Helfferich und Becker[4] entsteht.

Im folgenden sind der besseren Uebersicht halber noch einmal die Konstanten der bisher bekannten Acylderivate der Monoacetonglucose zusammengestellt:

	Derivat der Monoactonglucose	D	*Lösungsm.*	F
1.	x-Acetyl-[5]	—5,6°	Alkohol	142—43°
2.	3-Benzoyl-[6]	—26,0°	„	—
3.	3-Toluolsulfo-	—12,2°	Chloroform	—
4.	6-Benzoyl:[7]+	+ 7,4°	Alkohol	192°
5.	6-Toluolsulfo-	— 9,3°	Chloroform	108°
6.	x-Toluolsulfo: +	+34,3°	„	132°

4. A. 440, S. 13 (1924).
5. Fischer u. Noth l. c. 3.
6. l. c. 2.
7. l. c. 3.

7.	5,6-Dibenzoyl- (?)	ca. 0°	Chloroform	—
8.	3,6-Ditoluolsulfo-	—4,92°	„	—
9.	5,6-Ditoluolsulfo-	— 6,4°	„	160°
10.	3-Toluolsulfo-6-Benzoyl- (?)	—11,2°	„	—
11.	5-Toluolsulfo-6-Benzoyl-	+9,34°	„	142°
12.	6-Toluolsulfo-5-Benzoyl- (?)	—29,5°	„	—
13.	Acetyl-Dibenzoyl-[8]	— 74°	Aceton	114—115°
14.	Tribenzoyl-[9]	—91,9°	CCl_4	120—21°
15.	Dibenzoyl-3-Toluolsulfo-	—68,38°	Chloroform	156°
16.	Dibenzoyl-6-Toluolsulfo-	—51,38°	„	—
17.	3-Acetyl-5,6-Ditoluolsulfo-	— 28°	„	—
18.	6-Benzoyl-3,5-Ditoluolsulfo-	+ 1,6°	„	113°

Betrachtet man diese Zahlen, so springt sofort in die Augen, daß lediglich die 6-Benzoyl- und die davon abgeleiteten Toluolsulfoderivate 11 und 18 Rechtsdrehung zeigen, was bei letzterem umso auffälliger ist, als die Triacylverbindungen im allgemeinen eine hohe Linksdrehung zeigen. Allerdings liegen diese Werte noch beträchtlich unterhalb der Drehung der x-Toluolsulfoverbindung, so daß hier kaum irgend welche Zusammenhänge bezüglich der Ringstruktur bestehen dürften.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Diacetonglucose.

Die Diacetonglucose als Ausgangsmaterial der vorliegenden Arbeit wurde hergestellt aus Traubenzucker (Kahlbaum ger.) und Aceton (Kahlbaum Sdp. 56—58°) bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure. Sehr bemerkenswert war die schwankende Ausbeute, die sich nach der Beschaffenheit und dem Reinheitsgrad des Acetons richtete. So wurde festgestellt, daß von Aceton „Kahlbaum Sdp. 56—58°" weniger unangegriffene Glucose zurückblieb als bei Aceton „Kahlbaum, zur Analyse".

Auf 75 g Glucose wurden 1,5 l Aceton gegeben und dazu ließ man aus der Pipette 60 ccm konz. Schwefelsäure unter Umschütteln langsam zufließen. Die Acetonlösung färbte sich unter geringer Erwärmung schwach gelb. Nach 20-stündigem Schütteln in der Schüttelmaschine wurde die stark braune Aceton-

---

8. l. c. 3.
9. B. 49, 99 (1916).

lösung von unangegriffener Glucose abgenutscht und zur Neutralisation der Schwefelsäure unter Eiskühlung und häufigem Schütteln Ammoniak eingeleitet. Es wurde ein zu großer Ueberschuß von Ammoniak vermieden, um eine Einwirkung von Ammoniak auf die Acetonkondensationen zu unterbinden. Nach Absaugen und Auswaschen des Ammonsulfates wurde das Aceton zunächst gewöhnlich, dann im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit ¾ l Aether und Wasser aufgenommen, die ätherische Lösung mit 10 %iger Schwefelsäure, wobei die dunkel gefärbten Amine in Lösung gingen, mit 10 % iger Natronlauge und einmal mit wenig Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat wurde der Aether auf dem Wasserbad verjagt, wobei ein schwach gelber Syrup zurückblieb, der beim Abkühlen kristallin fest wurde. Nach dem Umkristallisieren aus 120 ccm Benzin (Sdp. 100) wurde ein schönes farbloses Produkt vom Schmelzpunkt 109° erhalten. Die Ausbeute an reiner Diacetonglucose betrug 39—42 g. Die Menge der unangegriffenen Glucose betrug 2—14 g, die Verschiedenheit rührte, wie bereits erwähnt, von der Beschaffenheit des Acetons her.

Zu einer billigeren Darstellung der Diacetonglucose wurde auch direkt von Rohrzucker ausgegangen, der analog acetoniert wurde. Rationeller war diese Herstellung insofern, als der Rohrzucker auch von weniger reinem Aceton, das aus verschiedenen Ansätzen zweimal über Schwefelsäure destilliert war, ziemlich quantitativ angegriffen wurde, jedoch wurde die Diacetonglucose nach der Trennung mit Natronlauge nach Ohle und Koller[10] nie ganz rein, die Reinheit genügt allerdings für die Darstellung der Monoacetonglucose.

Neue Darstellung von 3-Benzoylmonoacetonglucose.

20 g reiner Diacetonglucose wurden nach Fischer und Noth[11] benzoyliert und hieraus 22 g Benzoyldiacetonglucose vom Schmelzpunkt 62° erhalten, die zur Darstellung einer neuen, von Ohle[12] bereits auf anderem Wege gewonnenen 3-Benzoylmonoacetonglucose verwendet wurden. Fischer und Noth[13]

10. Noch unveröffentlicht.
11. B. 51, 324 (1918).
12. B. 57, 406 (1924).
13. L. C. 11.

haben hieraus durch Abspaltung mit 2 n-Schwefelsäure und Neutralisieren der Säure mit Natronlauge eine kristallisierte Monobenzoylmonoacetonglucose gewonnen, die jetzt von Ohle und Spencker[14] einwandfrei als 6-Benzoylmonoacetonglucose identifiziert ist. Die Aufarbeitung nach der Abspaltung mit 2 n-Schwefelsäure wurde jetzt so geleitet, daß die Lösung nicht alkalisch werden durfte. Die Säure wurde zunächst größtenteils mit Sodalösung neutralisiert, das sich abscheidende Oel mit Aether aufgenommen — 6-Benzoylmonoacetonglucose konnte nicht vorhanden sein, da diese schwer löslich in Aether ist — und die ätherische Lösung mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Aether im Vakuum verdampft, das zurückbleibende Oel in der fünffachen Menge Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit der doppelten Menge Petroläther wieder ausgefällt. Da der Rückstand noch stark gefärbt war, wurde dieser mit Alkohol aufgenommen und mit Tierkohle ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Alkohols und Trocknen des Syrups bis zur Gewichtskonstanz wurde eine Drehung von

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{-1{,}20 \times 100}{4{,}072 \times 1} = -29{,}5 \text{ in Alkohol}$$

gefunden. Ohle hatte bei der gleichen Verbindung, die er durch Abspaltung mit Anilinchlorhydrat erhalten hatte $[\alpha]_D^{22} = -26{,}40^0$ gefunden. Der Syrup wurde im Hochvakuum destilliert. Bei 0,012 mm 158° ging ein Teil zunächst farblos, dann schwach gelb über, ein Teil blieb zersetzt zurück, Das überdestillierte Oel war leicht löslich in Aether. Beim Versetzen der ätherischen Lösung mit Sodalösung schieden sich nach einiger Zeit Kristalle im Aether ab, die nach dem Abnutschen als 6-Benzoylmonoacetonglucose festgestellt werden konnten. Es hatte also die geringe Menge von Sodalösung, die in den Aether gegangen war, dazu hingereicht, den Benzoylrest von 3 nach 6 umzulagern.

Darstellung der Nitrotoluolsulfodiacetonglucose.

Die Nitrotoluolsulfodiacetonglucose wurde erhalten durch Zugeben der berechneten Menge Nitrotoluolsulfochlorid zu Diacetonglucose in Pyridinlösung.

14. Noch unveröffentlicht.

2,6 g Diacetonglucose wurden in 25 ccm Pyridin gelöst und hierzu die theoretisch berechnete Menge von 2,4 g Nitrotoluolsulfochlorid zugegeben. Nachdem die Lösung 4 Tage im Brutraum gestanden hatte, wurde mit 30 ccm Chloroform versetzt und das Pyridin nacheinander mit Wasser 2mal mit 10%iger Schwefelsäure, Kaliumbicarbonatlösung und schließlich noch einmal mit Wasser ausgewaschen. Die schwach gelb gefärbte Chloroformlösung wurde nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Vakuum eingedampft. Beim Verreiben des öligen Rückstandes mit abs. Alkohol schieden sich bald feine Kristalle ab. Das noch gelb gefärbte Produkt wurde abgesaugt und ließ sich gut aus heißem Alkohol umkristallisieren. Es schieden sich farblose Kristalle in feinen Nadeln ab, die nach dem Trocknen auf Ton den Schmelzpunkt 127° zeigten.

Die Verbrennung ergab:

0,1143 g Subst. gaben 0,2077 g CO_2 0,0584 g H_2O

Ber: für $C_{19}H_{25}O_{10}SN$ (459,27)	Gef:
49,64% C	49,56% C
5,49% H	5,72% H

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-1{,}34 \cdot 100}{1{,}890 \cdot 1} = -70{,}90^0 \text{ in Chloroform}$$

Darstellung der m-Brombenzoyldiacetonglucose.

4,4 g Diacetonglucose wurden in 15 ccm Pyridin gelöst und zu der Lösung direkt 3,6 g m-Brombenzoylchlorid zugegeben. Unter starker Erwärmung und Gelbfärbung fielen sofort die Kristalle des Pyridinchlorhydrates aus. Nach 3mal 24stündigem Aufbewahren im Brutraum wurde die Aufarbeitung analog der bei der Darstellung von Benzoyldiacetonglucose nach Fischer und Noth[15] geleitet. Das in Aether und Wasser aufgenommene Produkt wurde mit 5%iger Schwefelsäure, Sodalösung und Wasser ausgewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Aether im Vakuum verjagt. Das rückständige Oel war löslich in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzin und Aceton, unlöslich in Wasser. Jedoch war das Oel mit Hilfe dieser Lösungsmittel nicht kristallin zu erhalten. Es wurde in wenig warmem Alkohol aufgenommen und die

15. l. c. 11.

Lösung zur Kristallisation beim langsamen Verdunsten des Alkohols stehen gelassen. Nach dem Verdunsten blieb nur ein fast farbloser zäher Syrup zurück, der beim Aufbewahren auf Kältemischung völlig fest wurde. Diese plastische Masse wurde in einen Hochvakuumkolben gebracht und an der Vollmer-Pumpe destilliert. Bei 0,175 mm 177/78° ging das fast farblose Oel ziemlich quantitativ über. Der Syrup wurde mit der Zeit glasig fest. Nach dem Halogenaufschluß lag die reine m-Brombenzoyldiacetonglucose vor.

0,1872 g Subst. gaben 0,0784 g AgBr

Ber: für $C_{19}H_{23}O_7Br$ (443,10)	Gef:
18,03 % Br	17,82 %

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,35 \cdot 100}{1,596 \cdot 0,947} = -23,16^0 \text{ in Alkohol.}$$

Da jedoch diese Verbindung nicht kristallin zu erhalten war, schien sie zur weiteren Verarbeitung nicht geeignet, und es wurden daher von diesem Syrup Abspaltungen und Umlagerungen nicht vorgenommen.

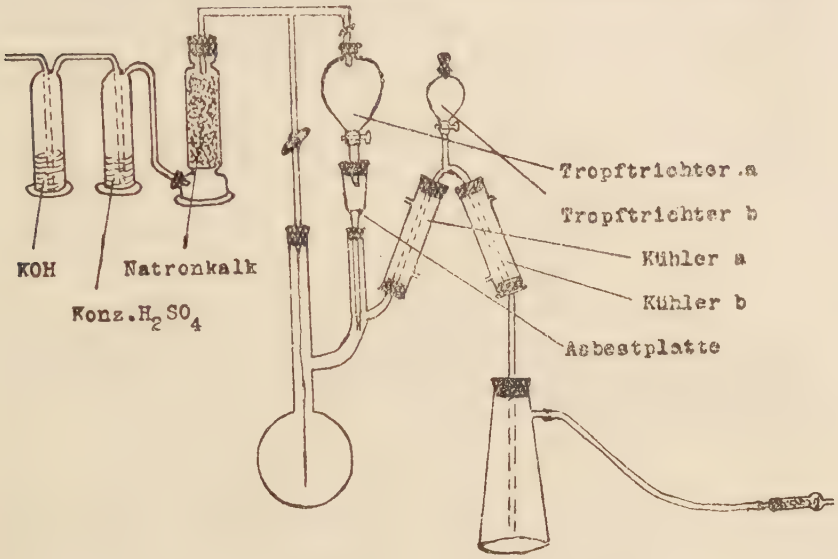
Darstellung der Methyldiacetonglucose.

Die Methyldiacetonglucose wurde zunächst hergestellt nach den Vorschriften von Freudenberg,[16] der zunächst die Na-Verbindung der Diacetonglucose in ätherischer Lösung durch einen Ueberschuß von Natrium bildet, den Aether im Vakuum abdampft und mit Jodmethyl im Ueberschuß methyliert. Bei dieser Darstellung wurde die Drehung der Methylverbindung erheblich zu niedrig gefunden, woraus zu schließen war, daß die Methylierung nicht vollständig verlaufen war. Es mußte daher dieser Ansatz noch einmal nach Irvine und Scott[17] mit Methyljodid und Silberoxyd methyliert werden.

Es wurde daher das Verfahren von Freudenberg angewandt mit einer eigens dazu konstruierten Apparatur, in welcher die Substanzen von Beginn jeder Reaktion bis zur fertigen Methyldiacetonglucose von Luftfeuchtigkeit und der Kohlensäure der Luft völlig abgeschlossen waren. Der Sinn der Konstruktion ist aus der untenstehenden Zeichnung ersichtlich.

16. B. 56, 2125.
17. Soc. 103, 570 (1913).

Apparatur zur Methylierung
unter Abschluß von Feuchtigkeit und Kohlensäure der Luft.



Die Diacetonglucose wurde in den Tropftrichter a gebracht, mit abs. Aether übergossen und der Einwirkung des Natriums ausgesetzt, das, in dünnen Scheiben geschnitten, in 100 %igem Ueberschuß zugegeben wurde. Die beiden Waschflaschen waren zunächst nicht angebracht, damit der sich bildende Wasserstoff durch den Natronkalkturm entweichen konnte. Die Na-Verbindung der Diacetonglucose ist löslich in Aether, und nach 24 Stunden hatte jede H-Entwicklung aufgehört. Es wurde nach Vorschalten der Waschflaschen die ätherische Lösung durch ein ganz schwaches Vakuum in den Kolben gesaugt, wobei der Ueberschuß an Natrium entweder im Trichter oder auf der Asbestplatte im Vorstoß zurückblieb. Der Aether wurde weitgehend im Vakuum abgedampft. Durch den Tropftrichter b wurden 2 Mol Jodmethyl zugegeben und der Kolben tagüber auf 40° gehalten, wobei der Kühler a als Rückflußkühler diente. Ueber Nacht wurde bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann noch einmal 1 Mol Jodmethyl zugegeben und auf 40° erwärmt. Der Ueberschuß von Jodmethyl wurde darauf unter Benutzung des Kühlers b und Einstellen der Saugflasche in Kältemischung im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand im Kolben wurde

mehrmals mit absolut. Aether ausgezogen, die schwach gelbliche ätherische Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand an der Wasserstrahlpumpe destilliert. Bei 18 mm 148/50° ging ein farbloses Oel in sehr guter Ausbeute über. Eine Verbrennung und eine Methoxylbestimmung ergaben, daß die Substanz rein war.

Verbr. 0,1202 g Subst. gaben 0,2500 g CO_2 0,0898 g H_2O Methoxylbestimmung n. Zeisel 0,2396 g Subst. gaben 0,1982 g AgI

Ber.: für $C_{13}H_{22}O_6$ (274,18)	Gef:
56,90 % C	56,73 %
8,09 % H	8,34 %
11,32 % CH_3O	10,93 %

Bei Bestimmung der Drehung wurde die Feststellung gemacht, daß diese sehr erheblich abhängig war von der Konzentration. Es wurde gefunden bei:

$$\left.\begin{array}{l} c = 1{,}644\ [\alpha]_D^{20} = -26{,}98^0 \\ c = 4{,}360\ [\alpha]_D^{20} = -30{,}75^0 \\ c = 6{,}224\ [\alpha]_D^{20} = -34{,}85^0 \end{array}\right\} \text{in Alkohol}$$

Irvine hatte bei $c = 5{,}05\ [\alpha]_D^{20} = -32{,}17^0$ gefunden.

Aus der vorliegenden Verbindung wurde nun versucht, mit ganz schwachen Säuren das Aceton in 5.6-Stellung abzuspalten, während der Verlauf der Reaktion an Hand der Drehungsänderung beobachtet wurde. 0,6340 g Methyldiacetonglucose wurden in 10 ccm 50 %iger Essigsäure gelöst und im Brutraum aufbewahrt, da die Drehung bei Zimmertemperatur nur sehr langsam abnahm. Nach 2mal 24 Stunden war die Drehung im dm-Rohr von — 2,40° auf —1,69° heruntergegangen, d. h. die spezifische Drehung anfangs

$$\left.\begin{array}{r} [\alpha]_D^{20} = -37{,}85^0 \\ \text{nach } 2 \times 24^h\ [\alpha]_D^{24} = -26{,}66^0 \end{array}\right\} c = 6{,}340$$

Jedoch wurde nach dieser Zeit Fehling'sche Lösung schwach reduziert, es waren also teilweise beide Acetonreste abgespalten. Mit einer etwas anderen Säurekonzentration wurde ein weiterer Versuch gemacht, der aber die vorhergehenden Ergebnisse nur bestätigte. Es wurde jetzt 75 %ige Essigsäure be-

nutzt und die Lösung zunächst nur Zimmertemperatur ausgesetzt, wobei die Drehung nach 2mal 24 Stunden von — 1,94 auf — 1,79° und weiter nach 24 Stunden im Brutraum auf — 1,53° gefallen war. Die spezifische Drehung war entsprechend:

$$[\alpha]_D^{22} = -36{,}37^0 \text{ Anfangswert}$$
$$[\alpha]_D^{22} = -33{,}56^0 \text{ nach } 2 \times 24^h \text{ Zimmertemp.}$$
$$[\alpha]_D^{20} = -28{,}68^0 \text{ nach weit. } 24^h \text{ im Brutraum}$$
$$\Big\} c = 5{,}632$$

Für Methylglucose gab Irvine an:

$$[\alpha]_D = +96{,}7 \longrightarrow +55{,}5^0 \; (c = 2{,}424) \text{ in Wasser.}$$

Es wurde jetzt aber Fehling'sche Lösung erheblich reduziert. Aus diesen beiden Ansätzen war ersichtlich, daß das Ziel, die beiden Acetonreste nacheinander abzuspalten, nicht zu erreichen war.

Es wurden daher nach den Angaben von Irvine und Scott[18] beide Acetonreste mit HCl abgespalten und versucht, an Hand der Osazone beim Kochen mit 10 %iger Schwefelsäure eine eventuelle Methylwanderung festzustellen. Aus der Methylglucose vom Schmelzpunkt 158° wurde zunächst direkt das Osazon hergestellt nach zwei verschiedenen Verfahren, einmal durch Lösen der Methylglucose in H_2O und halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad, das zweite Mal nach Irvine und Scott[19] durch Lösen der Methylglucose in möglichst wenig 50 %iger Essigsäure und nur kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad. Ansatz I. 0,6 g Methylglucose wurden in 25 ccm H_2O gelöst, 1,0 g Phenylhydrazin in 1,2 g 50 %iger Essigsäure gelöst, mit Wasser verdünnt, zur Methylglucoselösung zugegeben und 30 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 20 Minuten begannen sich gelbe Nadeln abzuscheiden, die sich beim Abkühlen erheblich vermehrten. Die Kristalle wurden abgenutscht, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 176°. Die Mischschmelzpunktbestimmung mit dem Helfferich'schen Produkt von F 177°[20], die dieser aus 6-Methylglucose gewonnen hatte, zeigte jedoch, daß die Osazone nicht

18. Soc. 103, 571 (1913).
19. l. c. 18.
20. A. 440, 13 (1924).

dieselben waren. Ansatz II. Nach Irvine und Scott.[19] 0,5 g Methylglucose wurden in 7 ccm 50 %iger Essigsäure, 1,0 g Phenylhydrazin in 1,0 g 50 %iger Essigsäure gelöst, beides zusammengegeben und 5 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen in Eiswasser und Anreiben fiel eine Menge gelber Kristalle aus. Das Osazon wurde in Methylalkohol gelöst und noch warm etwas Wasser zugegeben. In der Kälte fielen wieder die Kristalle aus, die durch Zugeben von Wasser noch vermehrt wurden.

Das Produkt zeigte einen Schmelzpunkt von 173°. Die spezifische Drehung in Alkohol hatte einen Anfangswert von

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}33 \cdot 100}{0{,}504 \cdot 0{,}947} = -69{,}140$$

$$\text{nach } 18^h \; [\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}17 \cdot 100}{0{,}504 \cdot 0{,}947} = -35{,}62^0$$

und blieb nach weiteren 24 Stunden unverändert. Ansatz III. 0,5 g Methylglucose wurden mit 20 ccm 10 %iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad gekocht, die Lösung färbte sich dabei schwach gelb. Nach 3½ Stunden wurde aus der sauren abgekühlten Lösung direkt die Drehung bestimmt:

$$\alpha = +2{,}04^0 \; 0{,}947 - \text{Rohr} \; [\alpha]_D^{22} = +43{,}1^0$$

Nach weiterem Kochen war die Drehung eine Stunde später dieselbe geblieben. Die Schwefelsäure wurde mit der berechneten Menge Natriumacetat gebunden, stark 1 g Phenylhydrazin hinzugegeben und auf dem Wasserbad erhitzt. Bald schieden sich die gelben Kristalle ab. Nach 40 Minuten wurde abgekühlt, die Kristalle abgenutscht und ausgewaschen. Das Osazon zeigte einen Schmelzpunkt von 173°, ein Gemisch mit dem direkt erhaltenen Osazon (F 176) schmolz auch bei 176°.

Es konnten also aus den Osazonen keine endgültigen Schlüsse auf die Konstitution und die Umlagerungsmöglichkeiten der Methylglucose gezogen werden. Dieselben Resultate hatte Ohle und Koller[21] in den Arbeiten über die Methylfructose gefunden. Die eigenartigen Ergebnisse in den Schmelz- und Mischschmelzpunkten sind wohl durch den Uebergang der stereomeren Formen ineinander begründet.

---

21. Noch unveröffentlicht.

Darstellung von 3-Toluolsulfomonoacetonglucose.

Die Diacetontoluolsulfoglucose wurde in sehr guter Ausbeute nach den Angaben von Freudenberg und Ivers[22] aus reiner Diacetonglucose und Toluolsulfochlorid erhalten, die in Pyridinlösung 16 Stunden im Brutraum aufbewahrt wurde. Nach zweimaligem Umkristallisieren der Toluolsulfoverbindung konnte mit konz. Essigsäure das Aceton in 5.6-Stellung abgespalten werden, ohne daß das andere Aceton und der Säurerest irgendwie in Mitleidenschaft gezogen wurden. Es wurde zunächst versucht, mit 10 %iger Essigsäure abzuspalten.

0,2 g Diacetontoluolsulfoglucose wurden im 10 ccm-Kölbchen in 5 ccm Methylalkohol gelöst, 2 ccm 50 %ige Essigsäure zugegeben und mit Alkohol auf 10 ccm aufgefüllt. Eine Aenderung in der Drehung wurde nach 2 × 24 Stunden nicht wahrgenommen. Es wurde dann, wiederum im 10 ccm-Kölbchen, ein Ansatz mit 75 % iger Essigsäure ohne Alkohol gemacht, bei dem die Substanz in 7,5 ccm Eisessig gelöst und mit Wasser auf 10 ccm aufgefüllt wurde.

Es wurde folgende Aenderung in der Drehung beobachtet:

nach 24 Stunden $\alpha = -0{,}52^0$
„ 2 × 24 „ $\alpha = -0{,}36^0$ } im dm-Rohr

Nach weiteren 24 Stunden war eine Abnahme der Drehung nicht mehr festzustellen, es mußte also ein bestimmtes Stadium in der Abspaltung eingetreten sein. Beim Zugeben von Wasser zu einer Probe fiel nichts mehr aus, Ausgangsmaterial war also nicht mehr vorhanden. Fehling'sche Lösung wurde nicht reduziert, das obere Aceton mußte daher noch festsitzen. Diesen Feststellungen entsprechend wurde in größeren Mengen gearbeitet.

5 g Diacetontoluolsulfoglucose wurden in 185 ccm Eisessig gelöst und hierzu unter Umschütteln 65 ccm Wasser zugegeben. Nach 2 × 24 Stunden wurde das Lösungsmittel direkt im Vakuum bei 30—40° möglichst vollständig verdampft. Es hinterblieb ein schwach gelbes Oel, das unlöslich war in Wasser und Benzin, leicht löslich in Aether, Essigester, Chloroform und Alkohol. Der Syrup wurde in Aether gelöst, mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen und der Aether mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers auf

22. B. 55, 934 (1922).

dem Wasserbad wurde der Rückstand in Essigester gelöst und zur eventuellen Kristallisation beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels stehen gelassen. Jedoch blieb auch jetzt nur wieder der Syrup zurück. Zur Reinigung wurde der Syrup in warmem Chloroform gelöst und mit viel Benzin wieder ausgefällt. (Bei der gleichen Menge Diacetontoluolsulfoglucose, gelöst in Chloroform, blieb letztere beim Versetzen mit Benzin in Lösung.) Nach 2maligem Umfällen wurde das Oel im Exsikkator über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, es wurde dabei nach einiger Zeit völlig amorph fest, so daß es mit dem Pistill gepulvert werden konnte, wenn es jedoch längere Zeit an der Luft stand, wurde es wieder ölig. In der Trockenpistole über P_2O_5 wurde der Syrup bei 80° leicht nach Abnahme von ca. 3 % konstant, ohne eine Spur von Zersetzung zu zeigen.

Das so getrocknete Produkt wurde analysiert:
Verbr. 0,2046 g gaben 0,3834 g CO_2 0,1084 g H_2O
S-Aufschluß: 0,1606 g Subst. gaben 0,0984 g $BaSO_4$

Ber: für $C_{16}H_{22}O_8S$ (374,25)		Gef:
51,30 %	C	51,11 %
5,93 %	H	5,93 %
8,56 %	S	8,42 %

Drehung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}14 \cdot 100}{1{,}202 \cdot 1} = -11{,}65^0$$

Aus einer anderen Darstellung:

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{-0{,}28 \cdot 100}{2{,}334 \cdot 1} = -12{,}6^0$$

Die Differenz in der spez. Drehung konnte durch die Verschiedenheit der Konzentration bedingt sein.

Die vorliegende Substanz wurde nun mit Aceton und Kupfersulfat reacetoniert, wobei einwandfrei und in fast quantitativer Ausbeute das Aceton in 5.6-Stellung wieder angelagert wurde, und man zur ursprünglichen Diacetontoluolsulfoglucose kam. Hierdurch war erwiesen, daß die Toluolsulfosäure nach wie vor in 3 sitzen mußte, und wie fest sie hier saß, zeigte noch der folgende Versuch.

Von einer konz. alkoholischen Lösung wurden 8 ccm in ein 10 ccm-Kölbchen gebracht, mit Wasser aufgefüllt und 3 Tropfen 10 n-Natronlauge zugegeben.

Die Anfangdrehung war	$\alpha = -0{,}86^0$	$c = 4{,}240$
nach 24 Stunden	$\alpha = -0{,}85^0$	
nach 48 Stunden	$\alpha = -0{,}85^0$	

Nach 48 Stunden war eine Aenderung in der Drehung nicht eingetreten, eine Umlagerung der Säure in das 6-Isomere hatte also nicht stattgefunden, da diese mit einer Drehungsabnahme verknüpft sein müßte.

Die 3-Toluolsulfomonoacetonglucose wurde mit Benzoyl- und Toluolsulfochlorid verestert.

6-Benzoyl-3-Toluolsulfomonoacetonglucose. (IX)

2,0 g 3-Toluolsulfomonoacetonglucose (I) wurden in 25 ccm Pyridin gelöst und hierzu 0,8 g Benzoylclorid zugegeben, das direkt vor dem Ansatz frisch destilliert war. Die gelb gefärbte Lösung, die sich beim Zugeben von Benzoylchlorid erheblich erwärmt hatte, wurde 4×24 Stunden im Brutraum aufbewahrt. Nach dieser Zeit wurde mit 30 ccm Chloroform aufgenommen und die Choloroformlösung zur Entfernung des Pyridins mit Wasser, 5%iger Schwefelsäure, Kaliumbicarbonatlösung und nochmals mit Wasser ausgewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Trocknen wurde die völlig farblose Lösung im Vakuum eingedampft. Der zurückbleibende Syrup war leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Benzin. Jedoch war es nicht möglich, ihn kristallin zu erhalten. Er wurde daher in Aether gelöst und soviel Benzin zugesetzt, daß die Trübung beim Umschütteln gerade noch verschwand. Nach einiger Zeit hatte sich nur wieder der Syrup abgeschieden. Nach dem Kühlen in Eiswasser wurde die Aether-Benzinlösung dekantiert und das Oel im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Bei scharfem Trocknen über P_2O_5 bei 80° blieb die Substanz farblos und wurde analysiert, als eine Gewichtsabnahme nicht mehr stattfand.

Verbr.: 0,2236 g Subst. gaben 0,4680 g CO_2 0,1166 g H_2O

Ber: für $C_{23}H_{26}O_9S$ (478,28)	Gef:
57,59% C	57,09%
5,48% H	5,84%
Ber: für $C_{16}H_{22}O_8S$ (374,25)	(Ausgangsmaterial)
51,30% C	
5,93% H	

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{-0{,}30 \cdot 100}{2{,}676 \cdot 1} = -11{,}21 \text{ in Chloroform.}$$

5.6-Dibenzoyl-3-Toluolsulfomonoacetonglucose (XIV).

2,0 g 3-Toluolsulfomonoacetonglucose (I) wurden in 25 ccm Pyridin gelöst und 1,9 (ber. f. 2 Mol 1,5) g fr. dest. Benzoylchlorid direkt zugegeben. Die Pyridinlösung färbte sich sofort rot. Nach 4mal 24 Stunden war sie beim Aufbewahren im Brutraum gelbbraun geworden und wurde nach dieser Zeit aufgearbeitet. Eine Probe im Reagenzglas wurde mehrmals mit Wasser ausgewaschen, dann mit kaltem Alkohol im Reagenzglas verrieben, wobei sich bald eine Menge farbloser Kristalle abschieden.

Das Ganze wurde nun mit 40 ccm Chloroform aufgenommen, 2mal mit Wasser, 3mal mit 10 %iger Schwefelsäure, 1mal mit Kaliumbicarbonatlösung und 2mal mit Wasser im Scheidetrichter ausgewaschen und die Chloroformlösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Trocknen wurde die Chloroformlösung im Vakuum eingedampft und der festgewordene Rückstand in 100 ccm Alkohol gelöst. Der Rückstand ging ziemlich schwer in Lösung, so daß ein längeres Erhitzen auf dem Wasserbad nötig war. Beim langsamen Abkühlen kamen sofort sehr schöne farblose Kristalle in feinen Nadeln zum Vorschein. Die Kristalle wurden abgenutscht, mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 2,2 g, Schmelzpunkt 156°.

Nach nochmaligem Umkristallisieren aus heißem Alkohol wurde die Substanz analysiert.

Verbr. 0,1596 g Subst. gaben 0,3606 g CO_2 0,0794 g H_2O
S-Aufschluß: 0,1846 g Subst. gaben 0,0726 g $BaSO_4$

Ber: für $C_{30}H_{30}O_{10}S$ (582,3)	Gef:
61,82 % C	61,62 %
5,19 % H	5,57 %
5,51 % S	5,40 %

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{-1{,}25 \cdot 100}{1{,}828 \cdot 1} = -68{,}38^0 \text{ in Chloroform.}$$

Die Substanz war leicht löslich in Chloroform, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzin.

3.6-Ditoluolsulfomonoacetonglucose. (IV)

2,2 g 3-Toluolsulfomonoacetonglucose (I) wurden in 25 ccm Pyridin gelöst, 2,5 (ber. f. 2 Mol 2,3) g Toluolsulfochlorid in 25 ccm Chloroform gelöst und zur Pyridinlösung gegeben. Die schwach gelbbraune Lösung wurde nach 4mal 24stündigem Aufbewahren im Brutraum mit weiteren 20 ccm Chloroform aufgenommen und die Chloroformlösung zur Entfernung des Pyridins mit Wasser, 5 %iger Schwefelsäure und Kaliumbicarbonatlösung ausgewaschen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde die abfiltrierte Chloroformlösung im Vakuum eingedampft, wobei ein brauner Syrup zurückblieb. Dieser Syrup war löslich in warmem Alkohol, Aether, Aceton und Essigester, unlöslich in Benzin und kaltem Alkohol. Er wurde in wenig warmem Alkohol gelöst, aus dem beim Erkalten nach einiger Zeit wieder der schwach braune Syrup ausfiel. Nach nochmaligem Lösen in Alkohol und Animpfen und Verreiben mit Kristallen der Ditoluolmonoacetonglucose F 160° fiel auch jetzt nur wieder das amorphe Produkt aus. Die Ausfällung wurde durch Zugeben von Benzin vervollständigt und nach kurzem Abkühlen auf 0° das klare Lösungsmittel dekantiert. Der Rückstand wurde nach dem Abdampfen des letzten Lösungsmittels im Vakuum über konz. Schwefelsäure amorph fest, ließ sich pulvern und blieb auch beim Stehen an der Luft völlig trocken.

Von der bei 80° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz wurde ein Schwefellaufschluß gemacht.

0,1826 g Substanz gaben 0,1670 g Bariumsulfat.

Ber: für $C_{33}H_{28}O_{10}S_2$ (528,3) 12,13 % S — Gef: 12,56 %

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}10 \cdot 100}{2{,}032 \cdot 1} = -4{,}92 \text{ in Chloroform}$$

0,4 g dieser Ditoluolsulfomonoacetonglucose wurden, gelöst in 15 ccm Pyridin, mit 0,2 g fr. dest. Benzoylchlorid verestert. Nach 4tägigem Aufbewahren im Brutraum wurde das schwach gelbe Produkt in 25 ccm Chloroform aufgenommen, wie üblich mit Wasser, verd. Schwefelsäure und Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und zur Entfärbung einige Zeit mit Tierkohle stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren der Chloroformlösung und Eindampfen im Vakuumexsikkator war das rückständige Oel leicht löslich in kaltem Alkohol. Jedoch war beim Animpfen und Verreiben dieser

alkoholischen Lösung mit Kristallen der in Alkohol unlöslichen 6 - Benzoyl - Ditoluolsulfomonoacetonglucose der Syrup nicht kristallin zu bekommen. Es war also nicht dieselbe Benzoylditoluolsulfoverbindung entstanden. Zu einer Analyse reichte die Substanzmenge nicht aus.

Darstellung der Monoacetylmonoacetonglucose.

Einige bemerkenswerte Ergebnisse wurden bei der Darstellung der Monoacetylmonoacetonglucose gefunden. Als Ausgangsmaterial wurde die Acetyldiacetonglucose (hergestellt nach Fischer und Noth[23]) verwandt und hieraus — wiederum nach Angaben von Fischer und Noth[24] — das Aceton in 5.6-Stellung mit 2 n-Schwefelsäure in alkoholisch wässriger Lösung bei 50° abgespalten. Die Säure wurde mit n-Natronlauge gegen Lakmus neutralisiert, die Lösung im Vakuum eingeengt und der Rückstand mit warmem Essigester ausgezogen. Fischer hatte dann ein Produkt gefunden, das bei 140° sinterte und bei 144° korr. schmolz. Bei der gleichen Aufarbeitung schmolz jedoch das Produkt bei 126°, und dieser Schmelzpunkt rückte auch nicht nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton, wie Fischer es angab, oder Umfällen aus Aether mit Benzin herauf. Erst bei dem Versuch, die Substanz mit Kupfersulfat und Aceton zu reacetonieren, wurde plötzlich das reine Produkt von F 142/43° und $[\alpha]_D^{20} = -5{,}89°$ in Alkohol (Fischer gab an $[\alpha]_D^{20} = -6{,}2°$ und 5,5°) zurückgewonnen. Der sehr locker sitzende Acylrest war also teilweise mit abgespalten und die Monoacetonglucose infolge der fast gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie bei der Acetylmonoacetonglucose, von dieser durch Umkristallisieren nicht zu trennen. Die Monoacetonglucose wurde dann acetoniert, während die unveränderte Acetylmonoacetonglucose aus wenig Aceton bei geringem Zuschuß von Benzin ausfiel.

Die reine Acetylverbindung wurde nochmals mit Aceton und Kupfersulfat geschüttelt, der Schmelzpunkt blieb jetzt konstant und das Ausgangsmaterial wurde nach einmaligem Umkristallisieren zu 80 % von F 143° zurückgewonnen. Daraus, daß das Produkt nicht zu reacetonieren war, war zu schließen,

23. B. 51, 335 (1918).
24. l. c. 23.

daß das Acetyl nicht mehr, wie bei der ursprünglichen Diacetonverbindung, in 3 saß, sondern durch geringe Alkalinität, hervorgerufen durch die Neutralisation mit Natronlauge, nach der primären Carbinolgruppe in Stellung 6 umgelagert war, ganz in Analogie der von Fischer und Noth bei gleicher Aufarbeitung erhaltenen 6-Benzoylmonoacetonglucose.

Es wurde daher versucht, entsprechend der Darstellung der vorbeschriebenen 3-Benzoylmonoacetonglucose, auch hier das Alkalischwerden der Flüssigkeit zu vermeiden. Einige Schwierigkeiten gab es dabei insofern, als die Monoacetylverbindungen sehr leicht löslich in Wasser sind, sie also nicht in ätherischer Lösung mit Kaliumcarbonatlösung ausgewaschen werden konnten. Es wurde daher nach der Abspaltung fein gepulvertes Bariumcarbonat in großem Ueberschuß zugegeben und sofort in der Schüttelmaschine kräftig durchgeschüttelt. Dennoch war nach Stunden noch eine geringe Säurekonzentration mit Lakmus nachweisbar, aber diese hatte hingereicht, den lose sitzenden Acetylrest völlig abzuspalten, und es war quantitativ nur Monoacetonglucose entstanden. Eine Monoacetylmonoacetonglucose konnte so nicht erhalten werden.

Veresterungen der Monoacetonglucose mit Toluolsulfochlorid. 6-Toluolsulfomonoacetonglucose. (II)

4,5 g reine Monoacetonglucose wurden in 50 ccm Pyridin gelöst und hierzu eine Lösung von 3,5 (ber. für 1 Mol) g Toluolsulfochlorid in 30 ccm reinem (alkoholfreiem) Chloroform unter Rühren und unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit langsam zugetropft. Beim Zugeben des ersten Tropfens färbte sich die Pyridinlösung stark gelb, doch verschwand diese Gelbfärbung bald wieder. Die Lösung erwärmte sich von 22° bis auf 28°. Als alles Toluolsulfochlorid zugegeben war, wurde noch eine Stunde weiter gerührt und über Nacht stehen gelassen. Hierauf wurde die Pyridin-Chloroformlösung möglichst weitgehend im Vakuum bei 40° eingeengt und der ölige Rückstand in 120 ccm Aether und Wasser gelöst. Zur völligen Entfernung des Pyridins wurde die ätherische Lösung mit 5%iger Schwefelsäure und Wasser ausgewaschen und darauf mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers auf dem Wasserbad bildeten sich

25. B. 51, 324 (1918).

beim Stehen des gelblichen Syrups im Exsikkator nach einiger Zeit an verschiedenen Stellen Kristalle, die schnell wuchsen. Nach einigen Stunden war der ganze Inhalt kristallin geworden. Die Kristalle waren sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, löslich in warmem Aether und fielen hieraus in der Kälte wieder aus. In Benzin war das Produkt völlig unlöslich. Die Kristalle wurden in möglichst wenig warmem Aether gelöst und hierzu wenig Benzin zugegeben, so daß nur gerade eine schwache Trübung eintrat. Beim Anreiben mit einem Glasstab schieden sich sofort an der Glaswand feine Kristalle ab, die sich durch allmähliches Zugeben von Benzin und gleichzeitiges Verdunsten des Aethers rasch vermehrten. Nach 2maligem Umfällen in vorbeschriebener Weise zeigten die farblosen Kristalle den konstanten Schmelzpunkt 108°.

Die Analyse der bei 80° im Vakuum über P_2O_5 getrockneten Substanz ergab:

Verbr. 0,0994 g Subst. gaben 0,1868 g CO_2 0,0532 g H_2O
S-Aufschluß 0,1556 g Subst. gaben 0,0978 g $BaSO_4$

Ber.: für $C_{16}H_{22}O_8S$ (374,25)	Gef.:
51,30 % C	51,26 %
5,93 % H	5,99 %
8,56 % S	8,63 %

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}20 \cdot 100}{2{,}152 \cdot 1} = -9{,}29^0 \text{ in Chloroform.}$$

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform, warmem Aether, schwer löslich in kaltem Aether, nahezu unlöslich in Benzin.

5.6-Ditoluolsulfomonoacetonglucose (V).

1,0 g der 6-Toluolsulfomonoacetonglucose (II) wurde in 15 ccm Pyridin, 1,2 (ber. für 2 Mol 1,0) g Toluolsulfochlorid in 10 ccm Chloroform gelöst, beides zusammengegeben und im Brutraum aufbewahrt. Nach 4 mal 24 Stunden wurden zu der gelbbraunen Lösung noch 10 ccm Chloroform hinzugegeben und zur Entfernung des Pyridins, wie üblich, die Chloroformlösung mit Wasser, Schwefelsäure und Kaliumbicarbonatlösung ausgewaschen. Nach dem Trocknen mit Clorcalcium wurde eine Probe auf dem Uhrglas beim Verreiben mit Alkohol kristallin. Es wurde dementsprechend die Chloroformlösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand in warmem Alkohol gelöst. In

der Kälte fielen Kristalle aus, die nach Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 160° hatten. Eine Mischschmelzpunktbestimmung mit der weiter unten besprochenen Ditoluolsulfomonoacetonglucose (F 160), die direkt aus Monoacetonglucose und Toluolsulfochlorid im Ueberschuß erhalten war, ergab, daß die beiden Substanzen dieselben waren.

3.5-Benzoyl-6-Toluolsulfomonoacetonglucose.

1,6 g 6-Toluolsulfomonoacetonglucose (II) wurden in 20 ccm Pyridin gelöst und hierzu direkt 1,5 (ber. für 2 Mol 1,2) g fr. dest. Benzoylchlorid zugegeben. Die Lösung färbte sich unter Erwärmen schwach rosa. Nach 6tägigem Aufbewahren im Brutraum wurde die jetzt gelbe Pyridinlösung mit 30 ccm Chloroform aufgenommen und aus der Chloroformlösung das Pyridin mit verdünnter Schwefelsäure herausgewaschen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde das Chloroform im Vakuum abgedampft. Das rückständige Oel war leicht löslich in kaltem Alkohol, Chloroform und Methylalkohol. Beim Versetzen mit absol. Aether wurde ein Teil amorph fest und war auch bei großem Ueberschuß von Aether und in der Wärme nicht in Lösung zu bringen. Der Aether wurde dekantiert und der Rückstand noch 2mal mit warmem absol. Aether ausgezogen.

Die Aetherauszüge hinterließen beim Verdunsten des Aethers einen Syrup, der für sich aufgearbeitet wurde, doch zersetzte sich dieser bald beim Trocknen im Exsikkator.

Der in Aether unlösliche Teil wurde in kaltem Alkohol gelöst und nach dem Verdampfen des Alkohols im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Der schwach gelbliche Rückstand wurde völlig amorph fest, ließ sich pulvern und war durchaus luftbeständig, aber weder aus Alkohol, Aether oder Umfällen mit Benzin, kristallin zu erhalten. Die Substanz wurde in der Trockenpistole bei 80° über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert:

Verbr. 0,0960 g Subst. gaben 0,2180 g CO_2 0,0478 g H_2O

Ber. f.: $C_{30}H_{30}O_{10}S$ (582,31)	Gef.:
61,82 % C	61,93 %
5,19 % H	5,57 %

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{-0{,}52 \cdot 100}{1{,}012 \cdot 1} = -51{,}38 \text{ in Chloroform.}$$

5.6-Ditoluolsulfomonoacetonglucose (V).

Bei dem Versuch, die Monoacetonglucose bis zur völligen Sättigung mit Toluolsulfochlorid zu verestern, wurden einige besonders bemerkenswerte Feststellungen gemacht. Entsprechend der Bildungsmöglichkeit nach Fischer[26] von Tribenzoylmonoacetonglucose durch mehr oder weniger langes Erwärmen der Ausgangsmaterialien in Chinolinlösung wurden dieselben Ansätze auch mit Toluolsulfochlorid gemacht. Jedoch auch bei Einwirkung von 4 Mol Säurechlorid auf Monoacetonglucose wurde immer nur höchstens die Ditoluolsulfoverbindung erhalten und auch diese nur in sehr schwankender Ausbeute. Es war hierzu ein sehr erheblicher Ueberschuß von Säurechlorid nötig, und weiterhin wirkte die Gegenwart von alkoholfreiem Chloroform, wohl im katalytischen Sinne, außerordentlich begünstigend auf die Ausbeute an Ditoluolsulfomonoacetonglucose ein. Zur Klarstellung dieser verschiedenen Einwirkungen ließ man 3 Ansätze nebeneinander laufen, bei denen lediglich die Mengenverhältnisse und die Gegenwart von Chloroform variiert wurden.

Es wurden jedesmal 2,2 g Monoacetonglucose in 20 ccm Pyridin gelöst und hierzu zugegeben:

1. 4,0 g (2 Mol) Toluolsulfochl. ohne Chloroform
2. 4,0 g (2 Mol) Toluolsulfochl. gel. in 25 ccm Chlorof.
3. 6,0 g (3 Mol) Toluolsulfochl. gel. in 25 ccm Chlorof.

Nach 3mal 24stündigem Stehen im Brutraum wurden alle 3 Ansätze in gleicher Weise aufgearbeitet und hieraus folgende Ausbeuten erhalten:

aus Versuch 1. ca. 0,1 g
aus Versuch 2. ca. 0,5 g
aus Versuch 3. ca. 1,4 g

Bei einem noch größeren Ueberschuß von Toluolsulfochlorid konnte die Ausbeute kaum noch verbessert werden, es wurden nie mehr als 80 % von der angewandten Monoacetonglucose erhalten.

4,5 g Monoacetonglucose wurden in 30 ccm Pyridin, 9,0 (ber. f. 2 Mol 7,8) g Toluolsulfochlorid in 45 ccm reinem (alkoholfreiem) Chloroform gelöst, beides zusammengegeben und die gelbbraune Lösung 4 Tage im Brutraum aufbewahrt. Nach

26. B. 49, 99 (1916).

dieser Zeit wurde die nur wenig verfärbte Chloroformlösung direkt im Scheidetrichter 2mal mit Wasser, 3mal mit 5%iger Schwefelsäure, 1mal mit Kaliumbicarbonatlösung und 1mal mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Durchschütteln mit Tierkohle wurde die filtrierte Lösung im Vakuumkolben bei 40° eingeengt, der Rückstand in Alkohol gelöst und zur Entfernung des spurenweise noch vorhandenen Pyridins nochmals im Vakuum eingedampft. Der gelbbraune Rückstand war zunächst infolge der Verunreinigungen in kaltem Alkohol löslich, erst nach Anreiben oder Animpfen fielen die farblosen Kristalle der Ditoluolsulfomonoacetonglucose in großer Menge aus. Die Mutterlauge hinterließ beim Einengen einen braunen Syrup, der jedoch nicht einheitlich war und sich nicht definieren ließ.

Die Kristalle ließen sich sehr gut und fast ohne Verlust aus heißem Alkohol umkristallisieren und zeigten nach dreimaligem Umlösen den Schmelzpunkt 160°. Ausbeute 3,5 g.

Von der über P_2O_5 getrockneten Substanz wurden folgende Analysenergebnisse erhalten:

Verbr. 0,1772 g Subst. gaben 0,3380 g CO_2 0,0868 g H_2O

S-Aufschluß: 0,1654 g Subst. gaben 0,1480 g $BaSO_4$

Ber. f.: $C_{23}H_{28}O_{10}S_2$ (528,3)	Gef.:
52,24% C	52,02%
5,34% H	5,48%
12,12% S	12,24%

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}11 \cdot 100}{1{,}726 \cdot 1} = -6{,}37^0 \text{ in Chloroform.}$$

Die Substanz war löslich in Aceton, Chloroform, und viel heißem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzin.

Da die Ditoluolsulfomonoacetonglucose mit Toluolsulfochlorid nicht weiter reagierte, wurde versucht, die letzte freie Carbinolgruppe mit Essigsäure und Benzoesäure zu verestern.

3-Acetyl-5.6-Ditoluolsulfomonoacetonglucose.

2,1 g Ditoluolsulfomonoacetonglucose (V) wurden in 15 ccm Pyridin gelöst und hierzu 1,0 (ber. 0,4) g fr. dest. Essigsäureanhydrid zugegeben. Nach dreitägigem Aufbewahren im Brutraum wurde die gelbbraune Lösung mit 30 ccm Chloroform aufgenommen und die Chloroformlösung wie gewöhnlich zur Ent-

fernung des Pyridins mit Wasser, Schwefelsäure und Kaliumbicarbonatlösung ausgewaschen. Die mit Chlorcalcium getrocknete Chloroformlösung wurde im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure eingeengt. Der zurückbleibende Syrup war löslich in kaltem Alkohol und fiel auch beim Zugeben von Benzin nicht aus. Weiterhin war der Syrup löslich (ziemlich schwer) in heißem Benzin und fiel hieraus beim Abkühlen wieder ölig aus. Zur Reinigung wurde der ganze Rückstand in Chloroform gelöst und mit viel Benzin ausgefällt. Nach kurzem Abkühlen in Eiswasser wurde die klare Benzinchloroformlösung dekantiert und der Syrup im Vakuumexsikkator getrocknet. Es blieb dabei eine fast farblose amorphe Masse zurück, die sich pulvern ließ. Das Präparat wurde über P_2O_5 bei 80° im Vakuum getrocknet und davon eine Schwefelbestimmung gemacht.

S-Ausfluß 0,2074 g Substanz gaben 0,1646 g $BaSO_4$

Ber. f.: $C_{25}H_{30}O_{11}S_2$ (570,38)	Gef.:
11,24 % S	10,92 %

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{-0{,}54 \cdot 100}{1{,}950 \cdot 1} = -27{,}7^0 \text{ in Chloroform.}$$

Von einer anderen analog hergestellten Substanz wurde gefunden:

S-Aufschluß: 0,1986 g Subst. gaben 0,1614 g $BaSO_4$

Ber. f.: $C_{25}H_{30}O_{11}S_2$ (570,38)	Gef.:
11,24 % S	11,16 %

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{-0{,}52 \cdot 100}{1{,}856 \cdot 1} = -28{,}02^0 \text{ in Chloroform.}$$

Es lag also hier die Ditoluolsulfomonoacetylmonoacetonglucose vor.

5-Benzoyl-6-Toluolsulfomonoacetonglucose (X).

Nicht so einfach war die Einführung von Benzoyl in die Ditoluolsulfomonoacetonglucose. Bei den ersten Ansätzen mit der berechneten Menge Benzoylchlorid wurde lediglich das Ausgangsmaterial zu 80 % zurückerhalten, es hatte also eine weitere Veresterung entweder gar nicht oder nur sehr minimal stattgefunden. Daher wurde ein Ansatz mit fast 100%igem Ueberschuß eines vor der Verwendung frisch destillierten Benzoylchlorids in folgender Weise gemacht:

2,1 g Ditoluolsulfomonoacetonglucose in 15 ccm Pyridin gelöst, wurden mit 1,0 (ber. 0,56) g Benzoylchlorid versetz und

4 Tage im Brutraum aufbewahrt. Die Lösung färbte sich zunächst stark rosa, hatte sich aber nach einigen Tagen zu einem schwachen Gelbbraun entfärbt. Das Reaktionsprodukt wurde mit 30 ccm Chloroform aufgenommen und zur Entfernung von Pyridin mit Schwefelsäure und Kaliumbicarbonatlösung ausgewaschen. Die getrocknete Chloroformlösung wurde im Exsikkator über Schwefelsäure eingeengt. Das rückständige Oel war unlöslich in kaltem und warmem Aether und schien in diesem Lösungsmittel kristallin zu werden. In warmem Alkohol war der Syrup löslich und nach einiger Zeit fielen beim Anreiben Kristalle aus. Die alkoholische Lösung wurde über Nacht im Eisschrank aufbewahrt und dann der Niederschlag abgesaugt. Es wurden hiervon 0,7 g erhalten. Nach dem Trocknen auf Ton war zunächst der Schmelzpunkt unscharf und wurde bei 148° gefunden. Nach nochmaligem Umlösen aus Alkohol erwies sich die Substanz als unverändertes Ausgangsmaterial vom Schmelzpunkt 160°.

Die alkoholische Mutterlauge wurde im Exsikkator eingeengt. Es blieb dabei eine teils feste, noch syrupöse Masse zurück, die in wenig Chloroform gelöst und mit Benzin ausgefällt wurde. Da die Ausfällung zunächst unvollständig war, wurde kurze Zeit in Kältemischung aufbewahrt und dann die überstehende Lösung dekantiert. Der Rückstand verwandelte sich beim Trocknen im Vakuumexsikkator in ein amorphes Pulver und ließ sich über P_2O_5 bei 80° leicht konstant machen.

Mit der so getrockneten Substanz wurde ein Schwefelaufschluß gemacht.

0,1020 g Substanz gaben 0,0514 g $BaSO_4$ gef. 6,92 % S
ber. f. M o n o toluolfulfomonobenzoylmonoacetongl. 6,71 %
ber. f. D i toluolsulfomonobenzoylmonoacetongl. 10,14 %

Es war also die M o n o toluolsulfomonobenzoylmonoacetonglucose entstanden. Das mit 2 Toluolsulforesten beladene Molekül war nicht imstande, die letzte Carbinolgruppe mit Benzoylchlorid zu verestern, der U e b e r s c h u ß von Benzoylchlorid hatte aber dahin gewirkt, daß eine Toluolsulfosäure aus dem Molekül vertrieben wurde.

Die Drehung war ziemlich stark negativ.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}27 \cdot 100}{0{,}912 \cdot 1} = -29{,}6^0 \text{ in Chloroform.}$$

6-Toluolsulfoglucoseanhydrid <1.4—1.5> (XI) (?).

Bei dem Versuch, aus der Ditoluolsulfomonoacetonglucose mit 2 n-Schwefelsäure das Aceton abzuspalten, wurden sehr bemerkenswerte Ergebnisse gefunden.

4,0 g Ditoluolsulfomonoacetonglucose wurden in 100 ccm gewöhnlichem Alkohol auf dem Wasserbad gelöst, hierzu 40 ccm 5 n-Schwefelsäure in der Wärme zugegeben, kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt und dann in den Brutraum gestellt. Nach dem Aufbewahren über Nacht im Brutraum wurde die Drehung $\alpha = +\ 0{,}38^0$ gefunden. Fehling'sche Lösung wurde nach dieser Zeit nicht reduziert. Es wurde daher die Lösung weiter im Brutraum aufbewahrt und die Drehung beobachtet:

nach 2×24 Stunden $\alpha = +\ 0{,}48^0$
„ 3×24 „ $\alpha = +\ 0{,}55^0$ } im dm-Rohr

Fehling'sche Lösung wurde durch eine Probe direkt beim Kochen nach Zugeben einiger Tropfen Natronlauge nicht reduziert. Erst nach mehrstündigem Stehen zeigte sich ein rötlicher Anflug an den Glaswänden, während nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure die Reaktion mit Fehling'scher Lösung sofort beim Erwärmen eintrat.

Die Lösung wurde weiterhin im Brutraum belassen und folgende Drehungsänderung konstatiert:

nach 5×24 Stunden $\alpha = +\ 0{,}64^0$
„ 6×24 „ $\alpha = +\ 0{,}66^0$ } im dm-Rohr

Eine weitere Aenderung in der Drehung trat jetzt nicht mehr ein, Fehling wurde nicht reduziert. Bemerkenswert war, daß jetzt beim Zugeben von Wasser kein dicker Niederschlag mehr ausfiel, sondern sich nur eine schwache Opalescenz zeigte. Um jede mögliche Alkalinität zu vermeiden, die irgend welche Umlagerungen im Molekül hervorrufen konnte, wurde zur Neutralisation der Schwefelsäure warm gesättigte Bariumhydroxydlösung angewendet und hiermit genau auf Lakmus neutralisiert. Nach kurzem Durchschütteln mit Tierkohle wurde im Faltenfilter abfiltriert und nach nochmaligem Filtrieren die völlig klare Lösung im Vakuum bei 30—40° eingeengt.

Das Bariumsulfat wurde 2mal mit heißem Alkohol ausgezogen, um die evtl. noch enthaltenen Zucker zu lösen. Dabei machte das Filtrieren einige Schwierigkeiten, so daß man schließlich gezwungen war, zur groben Trennung zu zentrifu-

gieren und darauf die halbwegs klare dekantierte Lösung nach dem Aufkochen mit Tierkohle blank zu filtrieren. Nach dem Eindampfen dieser Auszüge stellte sich jedoch heraus, daß in dem geringen Rückstand keine Zuckerderivate enthalten waren.

Die Rückstände aus dem ersten wässrigen Auszug waren in warmem Alkohol nur teilweise löslich. Es wurde abgesaugt und der unlösliche Teil mehrmals mit Alkohol ausgewaschen. Der Rückstand war leicht löslich in Wasser und wurde bald als das Bariumsalz der Toluolsulfosäure identifiziert, wovon man zunächst 0,8 g erhielt. Es mußte also bereits auch Toluolsulfosäure abgespalten sein.

In den alkoholischen Auszügen war immer noch toluolsulfosaures Barium enthalten. Die Auszüge wurden daher im Vakuum eingeengt, der Rückstand mit absol. Alkohol aufgenommen und absol. Aether zugegeben, in dem das Bariumsatz völlig unlöslich war. Nach längerem Aufbewahren im Eisschrank wurde vom Bariumsalz abgesaugt und die alkoholisch-ätherische Lösung wieder eingeengt. Es hinterblieb ein gelbliches Oel, das nicht zur Kristallisation zu bringen war.

Da das Aceton bei der langen Erwärmung mit 2 n-Schwefelsäure unbedingt abgespalten sein mußte, wurde versucht, das Osazon zu bilden in der Annahme, daß die Substanz eine Monotoluolsulfoglucose war.

1,0 g Substanz wurden in wenig Wasser und Alkohol gelöst, 1,3 g Phenylhydrazin in 1,8 g 50%iger Essigsäure aufgenommen, mit Wasser verdünnt und beides zusammengegeben. Nach halbstündigem Kochen auf dem Wasserbad, bei dem der Alkohol größtenteils verdampft war, schied sich ein gelbbraunes Oel ab, das unlöslich war in 50%iger Essigsäure, also kein Phenylhydrazin war. Auch nach längerem Stehen auf Eis hatte sich nur ein harziges, rotbraunes Oel abgeschieden, das nicht untersucht wurde.

Der vorbeschriebene Ansatz wurde wiederholt mit der Abänderung, daß jetzt die Ditoluolsulfomonoacetonglucose in denselben Lösungsverhältnissen nur 24 Stunden der abspaltenden Wirkung der 2 n-Schwefelsäure im Brutraum ausgesetzt war. Auch wurde versucht, jedes Erwärmen auf dem Wasserbad nach Zugabe der Schwefelsäure zu vermeiden. Die Ditoluolsulfomonoacetonglucose wurde auf dem Wasserbad in Alkohol gelöst

und zu der heißen Lösung die berechnete Menge 5 n-Schwefelsäure zugegeben. Die Lösung blieb zunächst klar, jedoch hatten sich nach kurzem Aufbewahren im Brutraum wieder die Kristalle des Ausgangsmaterials abgeschieden, so daß man gezwungen war, etwa 5 Minuten auf dem Wasserbad zu erwärmen. Die jetzt klar bleibende farblose Lösung wurde über Nacht bei 37° gehalten und zeigte dann im dm-Rohr die Drehung $\alpha = +0{,}46^{\circ}$. Die Säure wurde wie vordem mit Bariumhydroxyd gebunden, und die Aufarbeitung geschah genau so wie beim ersten Ansatz, jedoch mußte auch jetzt wieder an Hand des gefundenen Bariumsalzes der Toluolsulfosäure (0,9 g) festgestellt werden, daß Toluolsulfosäure mit abgespalten war.

Das von Bariumsalz freie Reaktionsprodukt wurde zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei 80° im Vakuum über P_2O_5 getrocknet, wobei es zuletzt nur noch sehr wenig abnahm.

Verbr. 0,1646 g Subst. gaben 0,3002 g CO_2 0,0851 g H_2O

Ber. f.: $C_{13}H_{16}O_7S$ (316,1)	Gef.:
49,35 % C	49,63 %
5,09 % H	5,78 %

Die Werte stimmten also sehr gut für ein Monotoluolsulfoglucoseanhydrid (Formel XI). Eine solche interessante Verbindung würde den Uebergang liefern zu der Annahme, daß in der Glucose tatsächlich der 1.5-Sauerstoffring besteht, was auch der englische Forscher Harworth[27] nach neueren Arbeiten bewiesen zu haben glaubt.

Die Substanz drehte in Chloroform ziemlich stark rechts. Fehling'sche Lösung wurde auch nach langem Kochen nicht reduziert, während die Substanz nach Kochen mit Salzsäure schon bei schwachem Erwärmen Fehling reduzierte.

Darstellung einer dritten Monotoluolsulfomonoacetonglucose.

Da aus Monoacetonglucose und Toluolsulfochlorid auch bei Gegenwart von Chloroform und noch so großem Ueberschuß von Säurechlorid bei Brutraumtemperatur immer nur eine Di toluolsulfoacetonglucose gebildet wurde, wurde versucht, mit energischeren Mitteln auch die dritte noch freie Carbinolgruppe des

27. Nature 116, 430 (1925).

Zuckers mit Toluolsulfosäure zu verestern. Zu diesem Zwecke wurden die Ausgangsmaterialien in Pyridinlösung im Rundkolben mit eingeschliffenem Kühler auf dem Wasserbad erhitzt.

2,2 g Monoacetonglucose, gelöst in 25 ccm Pyridin und 6,3 (ber. f. 3 Mol 5,8) g Toluolsulfochlorid, gelöst in 25 ccm Chloroform, wurden zusammengegeben und 8 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung hatte sich stark dunkelbraun gefärbt. Sie wurde über Nacht stehen gelassen, noch 10 ccm Chloroform zugegeben und die Chloroformlösung zur Entfernung des Pyridins reichlich mit 5%iger Schwefelsäure und Kaliumbicarbonatlösung ausgewaschen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde die immer noch dunkel gefärbte Lösung eine Zeit lang mit Tierkohle stehen gelassen, abfiltriert und das Chloroform im Vakuum bei 40° verdampft. Der Rückstand bestand aus einem dicken, dunkelbraunen Syrup, der beim Anreiben mit Alkohol teilweise kristallin wurde. Der ganze Syrup wurde auf dem Wasserbad in möglichst wenig absol. Alkohol gelöst, aus dem beim Abkühlen und Anreiben farblose Kristalle in feinen Plättchen ausfielen. Das Produkt hatte nach weiterem zweimaligen Umkristallisieren den Schmelzpunkt 132°. Aus der dunkel gefärbten alkoholischen Mutterlauge fiel beim vorsichtigen Zugeben von etwas Wasser eine geringe Menge von Kristallen aus, die auch den Schmelzpunkt 131° hatten. In der Annahme, daß hier die Tritoluolsulfomonoacetonglucose vorlag, wurde man bald getäuscht, als der Schwefelaufschluß nur einen Schwefelgehalt von 8,62 % angab, während die Triverbindung 14,1 % S enthalten mußte. Merkwürdigerweise stimmte dieser Schwefelgehalt aber mit einer Monotoluolsulfomonoacetonglucose (theoret. 8,56 %) überein. Auch die weiteren Analysen bestätigten diesen eigenartigen Fall.

Verbr. 0,1038 g Subst. gaben 0,1949 g CO_2 0,0546 g H_2O

S-Aufschluß: 0,1156 g Subst. gaben 0,0726 g $BaSO_4$

Ber. f.: $C_{16}H_{22}O_8S$ (374,25)	Gef.:
51,30 % C	51,21 %
5,93 % H	5,89 %
8,56 % S	8,62 %

S-Aufschluß aus einer anderen analogen Darstellung:

0,1792 g Subst. gaben 0,1072 g $BaSO_4$

Ber. f.: $C_{16}H_{22}O_8S$ (374,25)	Gef.:
8,56 % S	8,22 %

Die Drehung war stark positiv.

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+0{,}66 \cdot 100}{1{,}924 \cdot 1} = +34{,}3^0 \text{ in Chloroform.}$$

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, ziemlich leicht löslich in Aether, unlöslich in kaltem Alkohol, Methylalkohol und Benzin.

Das Präparat wurde verschiedentlich hergestellt, auch ohne Gegenwart von Chloroform, jedoch war die Ausbeute immer recht dürftig, und es wurden nie mehr als 25 % von der angewandten Monoacetonglucose erhalten. Aus allem war zu schließen, daß eine Veränderung im Innern des Moleküls, wahrscheinlich im Ringschluß, eingetreten war.

Versuche zur Darstellung einer Dibenzoylmonoacetonglucose.

Von Fischer und Noth[28] sind die Monobenzoylmonoacetonglucose, in der nach den Arbeiten von Ohle und Spencker[29] das Benzoyl in der primären Carbinolgruppe in 6-Stellung steht, und weiterhin die Tribenzoylmonoacetonglucose, beide kristallisiert, hergestellt worden. Die Gewinnung der Dibenzoylmonoacetonglucose schien von Interesse insofern, als man aus dieser bei der weiteren Veresterung mit Toluolsulfochlorid evtl. zu einer bereits auf anderem Wege hergestellten kristallisierten Dibenzoyl-3-Toluolsulfomnonacetonglucose (siehe Seite 26) kommen konnte. Die Bildung von Dibenzoylmonoacetonglucose machte jedoch einige Schwierigkeiten.

Es wurde zunächst versucht, diese Verbindung aus Monoacetonglucose + 2 Mol. Benzoylchlorid in Pyridinlösung zu erhalten.

4,4 g Monoacetonglucose wurden in 50 ccm Pyridin gelöst und hierzu unter gutem Rühren 5,7 (ber. für 2 Mol. 5,6) g Benzoylchlorid bei Zimmertemperatur langsam zugetropft. Es trat sofort eine starke Wärmeentwicklung ein, die vorübergehend bis auf 40° ging. Nach Zugeben ungefähr der Hälfte wurde 15 Minuten die Zugabe von Benzoylchlorid unterbrochen, während der Rührer lief. Nach einer weiteren Stunde, als alles Benzoylchlorid zugetropft und der Tropftrichter mit Pyridin nachgespült war, begann plötzlich die reichliche Abscheidung von Pyridinchlorhydrat. Die Lösung blieb hell gelbbraun und wurde über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Pyridin

28. B. 51, 324 (1918).
29. Noch unveröffentlicht.

wurde darauf im Vakuum bei 40° abgedampft. Als versucht wurde, den Rückstand im Aether zu lösen, schieden sich hierin farblose Kristalle ab, die als Monobenzoylmonoacetonglucose erkannt wurden. Der ganze Rückstand wurde mit Wasser und Aether aufgenommen und die ätherische Schicht mit den Kristallen im Scheidetrichter mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Absaugen und Auswaschen der Kristalle zeigten diese den Schmelzpunkt 190°, waren also reine Monobenzoylmonoacetonglucose. Da hiervon 4,5 g erhalten wurden und nur von 4,4 g Monoacetonglucose ausgegangen war, konnte in der Mutterlauge kaum etwas Dibenzoylverbindung enthalten sein. Das so erhaltene Produkt wurde also weiter benzoyliert.

4,3 g 6-Benzoylmonoacetonglucose wurden in 40 ccm Pyridin gelöst, 2,0 (ber. 1,9) g Benzoylchlorid zugegeben und im geschlossenen Kolben 5 Tage bei 37° gehalten. Nach dieser Zeit wurde mit Chloroform aufgenommen, das Pyridin mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen und die getrocknete Chloroformlösung im Vakuum eingeengt. Der Rückstand war zunächst verhältnismäßig leicht löslich in warmem Aether. Beim Versetzen mit Benzin fielen bald Kristalle aus, jedoch bei weiterem Zugeben von Benzin schied sich auch ein Oel ab. Es wurde Benzin im Ueberschuß zugegeben, gekühlt und die klare Aether-Benzinlösung dekantiert. Der Rückstand wurde mit absol. Aether ausgekocht, wobei das Oel in Lösung ging und die Kristalle zurückblieben. Die Kristalle vom Schmelzpunkt 190° in einer Ausbeute von 1,2 g wurden als unangegriffenes Ausgangsmaterial erkannt.

Die ätherische Mutterlauge wurde eingeengt, der zurückbleibende Syrup über P_2O_5 bei 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

Verbr.: 0,1602 g Subst. gaben 0,3830 g CO_2	0,0812 g H_2O	
Ber. f. Tribenzoylmonoacetongl.	67,64 % C	5,30 % H
Ber. f. Dibenzoylmonoacetongl.	64,46 %	5,65 %
Gef.:	65,20 %	5,67 %

Es lag also die Dibenzoylmonoacetonglucose vor, verunreinigt mit etwas Tribenzoylverbindung, von der sie jedoch nicht zu trennen war.

Die Drehung war bereits negativ.

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{-0{,}23 \cdot 100}{1{,}409 \cdot 1} = -16{,}32^0 \text{ in Chloroform.}$$

Die Monobenzoylmonoacetongl. drehte $[\alpha] = +7{,}4^0$ in Alk.
Die Tribenzoylmonoacetongl. drehte $[\alpha] = -91{,}9^0$ in CCl_4

Aus der Zusammensetzung des Präparates und der Drehung der Tribenzoylverbindung folgt, daß das entstandene Dibenzoat nur ein sehr geringes Drehungsvermögen besitzen muß, was mit den Eigenschaften der Ditoluolsulfoderivate gut übereinstimmt. Doch läßt dieser Umstand leider keinen Schluß auf die Stellung der zweiten Benzoylgruppe zu.

Ein Teil dieser unreinen Dibenzoylmonoacetonglucose wurde in gewohnter Weise zur Veresterung mit Toluolsulfochlorid angesetzt, doch wurde hieraus nur ein Syrup erhalten, der mit der bekannten 3-Toluolsulfodibenzoylmonoacetonglucose vom Schmelzpunkt 156° nicht identisch war. Das Toluolsulfochlorid war in fast 100%igem Ueberschuß zugegeben. Nach der üblichen Aufarbeitung war der zurückbleibende Syrup sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether und Chloroform. Aus der konzentrierten alkoholischen Lösung dieses Produktes blieb auch nach Animpfen mit Kristallen von 3-Toluolsulfodibenzoylmonoacetonglucose bei langsamem Verdunsten des Alkohols nur der Syrup zurück.

Die 6-Benzoylmonoacetonglucose zur Veresterung mit Toluolsulfochlorid wurde nach dem von Ohle[30] beschriebenen Verfahren direkt aus Monoacetonglucose und Benzoylchlorid gewonnen.

6-Benzoyl-5-Toluolsulfomonoacetonglucose (VIII).

3 g 6-Benzoylmonoacetonglucose, gelöst in 30 ccm Pyridin und 2 (ber. f. 1 Mol 1,8) g Toluolsulfochlorid, gelöst in 40 ccm Chloroform, wurden zusammengegeben und die Lösung 4 Tage auf 37° gehalten. Aus der schwach gelb gefärbten Lösung wurde das Pyridin im Scheidetrichter mit 5%iger Schwefelsäure, Kaliumbicarbonatlösung und Wasser ausgewaschen und die getrocknete Chloroformlösung im Vakuum bei 40° eingeengt. Es erschienen dabei, besonders an der Glaswand, Kristalle. Der Rückstand löste sich verhältnismäßig leicht in abs. Alkohol, aus dem beim Erkalten eine Menge farbloser Kristalle ausfielen. Das Produkt wurde nochmals aus Alkohol umkristallisiert und hatte dann den Schmelzpunkt 142°. Ausbeute 1,5 g.

---

30. B. 57, 403 (1924).

Zur Analyse wurde die Substanz über P_2O_5 bei 80° getrocknet.

Verbr.: 0,0596 g Subst. gaben 0,1256 g CO_2 0,0302 g H_2O
S-Aufschluß 0,1978 g Subst. gaben 0,1008 g $BaSO_4$

Ber. f.: $C_{33}H_{36}O_9S$ (478,28)	Gef.:
57,71 % C	57,47 %
5,48 % H	5,67 %
6,71 % S	7,00 %

Die Drehung in Choroform war ziemlich stark positiv.

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{+\,0{,}20 \cdot 100}{2{,}142 \cdot 1} = +\,9{,}34^0 \text{ in Chloroform.}$$

Die Substanz war leicht löslich in Aceton, weniger leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Aether, haltem Alkohol, Methylalkohol und Benzin.

6-Benzoyl-3.5-Ditoluolsulfomonoacetonglucose (VI).

3,0 g 6-Benzoylmonoacetonglucose wurden in 40 ccm Pyridin gelöst und hierzu eine Lösung von 4,5 (ber. f. 2 Mol 3,6) g Toluolsulfochlorid in 40 ccm Chloroform gegeben. Die Lösung wurde 5 Tage im Brutraum gehalten, das Pyridin ausgewaschen und die getrocknete Choroformlösung im Vakuum eingeengt. Der gelbliche Syrup war ziemlich schwer löslich in Alkohol und blieb zunächst auch syrupös beim langsamen Verdunsten des Alkohols. Ein kleiner Teil wurde im Reagenzglas mit viel Alkohol aufgekocht, und unter Anreiben mit einem Glasstab ließ man langsam erkalten, wobei sich feine Kristalle bildeten, die zum Animpfen nach dem Lösen des ganzen Syrups in Alkohol dienten. Nach nochmaligem Umlösen aus Alkohol wurde in einer Ausbeute von 2,4 g ein Produkt vom Schmelzpunkt 113° erhalten, das sich als die gewünschte 6-Benzoylditoluolsulfomonoacetonglucose erwies.

Analyse des über P_2O_5 getrockneten Produktes.

Verbr. 0,1909 g Subst. gaben 0,3965 g CO_2 0,0888 g H_2O
S-Aufschluß: 0,2366 g Subst. gaben 0,1712 g $BaSO_4$

Ber. f.: $C_{30}H_{32}O_{11}S_2$ (632,4)	Gef.:
56,93 % C	56,65 %
5,11 % H	5,21 %
10,14 % S	9,94 %

Die Drehung in Chlororform war noch positiv.

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{+0{,}04 \cdot 100}{2{,}482 \cdot 1} = +1{,}61^0$$
$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0{,}04 \cdot 100}{2{,}572 \cdot 1} = +1{,}56^0$$
in Chloroform

Die Substanz war löslich in Chloroform und Aether, unlöslich in kaltem Alkohol und Benzin.

Aus der vorliegenden Verbindung wurde versucht, mit alkoholischer Kalilauge in geringem Ueberschuß das Benzoyl in 6-Stellung zu verseifen.

1,0 g Substanz wurden in 50 ccm heißem Alkohol gelöst, 20 ccm Wasser zugesetzt, auf dem Wasserbad kurz erhitzt und zu der warmen Lösung aus der Pipette 4,5 (ber. f. 1 Mol 3,14) ccm n/2 alkohol. Kalilauge zugegeben. Die Lösung wurde dann über Nacht im Brutraum gehalten. Nach dieser Zeit war die Lösung völlig neutral, es mußte also die Verseifung weitergegangen und ein Teil der Toluolsulfosäure mit abgespalten sein, was auch bei der Aufarbeitung festgestellt wurde. Die neutrale Lösung wurde direkt im Vakuum eingeengt. Der ganze Rückstand war löslich in warmem Alkohol und in der Kälte fielen bald Kristalle aus, die nach dem Absaugen und Auswaschen frei von Zucker als Kaliumsalz der Toluolsulfosäure erkannt werden mußten, da das Kaliumbenzoat in Alkohol löslich ist und dieses später aus einer Lösung in absolutem Alkohol mit Aether ausgefällt werden konnte. Bezeichnend war dieser Versuch dafür, wie verhältnismäßig locker die zweite Toluolsulfosäure im Zucker sitzt und daher eine abgestufte Verseifung außerordentlich erschwert.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde am I. Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Dr. Ohle meinen aufrichtigen Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und die liebenswürdige Unterstützung während ihrer Ausführung.

Lebenslauf.

Ich, Ewald Dickhäuser, bin geboren am 5. April 1901 zu Dilben (Ostpreußen) als Sohn des Gutsbesitzers Robert Dickhäuser und seiner Ehefrau Ida geb. Ruhnke. Ich bin evangelischer Konfession.

Vom 6. bis zum 10. Lebensjahre besuchte ich die Volksschule in Dilben, kam Ostern 1911 auf die Sexta des Realgymnasiums zu Tilsit und verließ dieselbe Anstalt Ostern 1920 mit dem Zeugnis der Reife, um mich dem Studium der Chemie zu widmen.

Ich studierte zunächst 4 Semester an der Georgia-Augusta zu Göttingen und wurde am 11. Mai 1922 an der Universität Berlin immatrikuliert.

Das I. Verbandsexamen bestand ich am 1. Juli 1923, das Doktorandum am 8. Mai 1924, beide am I. Chemischen Institut der Universität Berlin.

Ich besuchte die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Göttingen: Courant, Gudden, Pohl, Remy, Runge, Schmeidler, Sielisch und Windaus.

In Berlin: Paneth, Riesenfeld, Schlenk, Schmidt.